

**Modellierung komplexer heterogenkatalytischer Reaktionen
in Wirbelschichten
am Beispiel der Äthanoldehydratisierung**

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt
von
Wolfgang Böck

Erlangen, 1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Modellierung komplexer heterogenkatalytischer Reaktionen in
Wirbelschichten am Beispiel der Äthanoldehydratisierung

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

D o k t o r - I n g e n i e u r

vorgelegt

von

Wolfgang Böck

Erlangen, 1984

Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 20.3.84

Tag der Promotion: 18.5.84

Dekan:	Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. G. Emig
	Prof. Dr.-Ing. O. Molerus
	Prof. Dr.-Ing. J. Werther

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 1980 bis Februar 1984 im Rahmen des von der DFG unter dem Aktenzeichen EM 31/1-1 geförderten Forschungsvorhabens "Modellierung heterogenkatalytischer Reaktionen in Wirbelschichten/Kinetik der Äthanoldehydratisierung" am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Emig für die interessante Themenstellung zu dieser Arbeit, für die vielfältigen Anregungen bei der Durchführung und die ständige kritische Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin möchte ich mich bei der Hamburger Arbeitsgruppe bedanken, bei Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Werther für die vielen Hinweise und Ratschläge zu einer praxisorientierten Vorgehensweise und bei meinem Kollegen, Herrn Dipl.-Ing. W. Sitzmann, für seinen Einsatz beim Aufbau der Wirbelschicht und bei der Durchführung der Versuche.

Ohne die Damen und Herren Dipl.-Ing. L. Röttenbacher, Dipl.-Ing. G. Weingart, Dipl.-Ing. W. Siebenhaar, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten mitwirkten und der Damen und Herren G. Weingart, J. Böttcher, T. Wokusch, die als studentische Hilfskräfte tätig waren, wäre eine Fertigstellung der Arbeit in dem gegebenen Zeitraum nicht möglich gewesen.

Das gleiche gilt für Herrn Prof. Dr. H. Hofmann, den Institutsleiter und sämtliche Mitarbeiter des Instituts, die alle aufgrund ihrer Erfahrungen mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Zuletzt möchte ich mich auch noch bei der DFG bedanken, die durch die gewährte finanzielle Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit erst ermöglichte.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. REAKTIONSMCHANISMEN DER ÄTHANOLDEHYDRATISIERUNG AN γ -ALUMINIUMOXID - UND SILICA-ALUMINA-KATALYSATOREN	4
2.1. Zusammenfassung der in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismen und Reaktionsgeschwindigkeitsansätze	5
2.2. Ableitung der eingesetzten Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen	8
2.2.1. Modell POT	8
2.2.2. Modell LH und LH2	9
2.2.3. Modell ZEN und ZEN2	9
3. ERMITTLUNG VON PARAMETERSCHÄTZWERTEN FÜR DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEITSGLEICHUNGEN IN EINEM KREISLAUFREAKTOR	12
3.1. Beschreibung des Versuchsaufbaus	13
3.2. Analyse des Reaktionsgemisches und Eichung des Gaschromatographen	16
3.3. Versuchsplanung	20
3.4. Versuchsauswertung - insbesondere bei kleinem Rücklaufverhältnis	21
3.5. 2-Stufen-Strategie zur Ermittlung der kinetischen Parameter mittels nichtlinearer Regression	27
4. VERSUCHSERGEBNISSE ZUR ALTERUNG UND ZUR KINETIK	29
4.1. Alterungsverhalten von frischem Katalysator HA-HPV und von in der Wirbelschicht vorbehandeltem Katalysator HA-HPV	30
4.2. Schätzwerte für die Parameter der kinetischen Modelle	35
4.3. Extrapolation der Parameterschätzwerte auf Wirbelschichtbedingungen	40
4.4. Beurteilung der Eignung der Versuchspunkte zur Modellunterscheidung	40

	Seite
5. UNTERSUCHUNG DER ADSORPTION VON WASSER UND ÄTHANOL AM KATALYSATOR HA-HPV	44
5.1. Modell für die Katalysatorporen und den Adsorptionsvorgang	44
5.2. Experimentelle Untersuchung der Adsorption von Wasser	48
5.3. Berechnung des Sorptionsverhaltens von Wasser am Katalysator HA-HPV	52
5.4. Modell für das Gleichgewicht von $Al-O-Al$ mit $Al-OH$ -Zentren	56
5.5. Bestimmung der Modellparameter zu 5.4.	58
5.6. Einbeziehung der Ergebnisse in ein kinetisches Modell	59
5.7. Experimentelle Untersuchung der Adsorption von Äthanol am frischen und vorbehandelten Katalysator HA-HPV	60
6. ÜBERBLICK ÜBER DIE MATHEMATISCHE MODELLIERUNG NIEDRIG EXPANDIERTER WIRBELSCHICHTEN	61
6.1. Kurzdarstellung der grundlegenden Wirbelschichtmodelle	64
6.2. Das Zweiphasenmodell nach Werther	67
7. MATHEMATISCHE MODELLE FÜR WIRBELSCHICHTREAKTOREN BEI ABLAUF VON KOMPLEXEN REAKTIONEN	73
7.1. Das Modell PF	73
7.2. Das Modell RK	76
7.3. Das Modell ZELL	80
7.4. Programmerstellung für die einzelnen Modelle	82
7.5. Versuchsplanung für die Wirbelschichtversuche	89
8. DURCHFÜHRUNG DER REAKTION IN EINEM WIRBELSCHICHTREAKTOR	91
8.1. Experimentelle Vorgehensweise	92
8.2. Ergebnisse der Versuche des Versuchsplans	93
8.3. Vergleich der Versuchsergebnisse mit berechneten Werten	95
9. ZUSAMMENFASSUNG	100

	Seite
10. LITERATURVERZEICHNIS	102
11. SYMBOLVERZEICHNIS	108
12. ANHANG	115
A1. Ableitung von Modell LH2 und Modell LH	115
A2. Auslegung des Wärmetauschers und Kühlers	119
A3. Analysenbedingungen und Eichkurven für den GC	121
A4. Dokumentation zum Programm RATES zur Versuchsauswertung	125
A5. Beschreibung der Versuchsdurchführung	133
Ergebnisse der Versuche mit in der Wirbelschicht vorbehandeltem Katalysator HA-HPV	
Ergebnisse der nichtlinearen Regression zur Parameterermittlung	
A6. Auswertung der BET-Isothermen des Katalysators HA-HPV	137
A7. Abschätzung des Film- und Porendiffusionsinflusses	139
A8. Ableitung der Gleichung für das Gleichgewicht zwischen $Al^{O-}Al-$ und Al^{OH-} -Zentren	143
Ableitung von Modell ZEN2 und Modell ZEN	
A9. Experimentelle Ergebnisse der Wirbelschichtversuche	148
A10. Beispiel für Ergebnisausdruck der Programme PF und RK	150

1. EINLEITUNG

Im Jahr 1922 wurde das von Fritz Winkler in der BASF entwickelte Verfahren zur Kohlevergasung in der Wirbelschicht zum Patent angemeldet/18/. Seit dieser Zeit wurden eine steigende Zahl von Anwendungen für dieses Verfahrensprinzip gefunden und bereits industriell realisiert.

So gibt es Einsatzgebiete von Wirbelschichtreaktoren in

- der anorganischen und organischen Chemie/59,26/
- der Energie- und Umwelttechnik/31,57,78/
- der Pharmazie/60/,

wobei wesentliche Anwendungen

- Trocknung und Kalzinierung (z.B.Granulattrocknung),
- Gas/Feststoffreaktionen (z.B.Chlorsilansynthese),
- heterogenkatalytische Reaktionen (z.B.Fluid-Catalytic-Cracken

sind.

Die wichtigsten Vor- bzw. Nachteile von Wirbelschichtreaktoren gegenüber Festbettreaktoren sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Vorteile	Nachteile
1) Isotherme Betriebsweise	1) Ungünstiges VWZ-Verhalten
2) Guter Wärmeübergang an eingetauchte Wärmetauscher	2) Geringe Gasgeschwindigkeit
3) Regeneration des Katalysators während des Betriebs möglich	3) Bypass durch Gasblasen
4) Meist keine Stofftransportbehinderung im Korn	

Mit ein Grund, daß die Wirbelschichttechnik nicht in weiterem Umfang eingesetzt wird, sind die Probleme bei der Maßstabsvergrößerung von Wirbelschichtreaktoren, da die vielen in der Literatur vorgestellten Modelle meist nur durch Laborversuche und/oder einfache Reaktionen überprüft wurden.

Von einem Wirbelschichtreaktor spricht man, wenn der sich im Reaktor befindende feinkörnige Katalysator durch einen aufwärts gerichteten Gasstrom aufgewirbelt und dadurch in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand gehalten wird. Die einen Wirbelschichtreaktor beschreibenden Wirbelschichtmodelle können zum größten Teil 2 Klassen zugeordnet

werden, den 2-Phasen-Modellen und den Blasen-Modellen. Bei ersteren wird die Struktur der Gas/Feststoffströmung in der Wirbelschicht vereinfacht durch zwei parallel geschaltete, durch Stoffaustauschströme gekoppelte Phasen, die Blasenphase und die Suspensionsphase, beschrieben. Der Stoffaustauschkoeffizient wird durch Umsatzmessungen für eine Modellreaktion mit bekannter Kinetik ermittelt, indem berechnete Umsätze an gemessene Werte angepaßt werden. Er gilt, falls im Modell keine Vorstellungen über die Verknüpfung von Stoffaustausch mit der Strömungsmechanik der Wirbelschicht enthalten sind, nur für die betreffende Versuchsanordnung. Diesen Mangel versucht man mit den Blasen-Modellen, deren bekanntestes das von Kunii und Levenspiel/41/ ist, zu umgehen. In diesen Modellen wird die Blase als maßgebendes Element der Gas/Feststoffströmung in der Wirbelschicht angesehen. Auch hier bereitet die Ermittlung des Stoffaustauschkoeffizienten erhebliche Schwierigkeiten, da die Meßergebnisse an Einzelblasen nicht ohne weiteres auf Wirbelschichtreaktoren im technischen Maßstab übertragen werden können, weil in den auftretenden Blasenschwärmen ein intensiverer Stoffaustausch beobachtet wird/ 76/.

Zur Entwicklung eines Verfahrens war daher bis vor kurzer Zeit eine empirische und zeitaufwendige Vorgehensweise erforderlich - Bau von Versuchsanlagen im Labor-, Technikums- und Pilotmaßstab. Die Entwicklungsdauer eines neuen Verfahrens kann durch den Einsatz eines für Scale-Up-Rechnungen geeigneten mathematischen Modells erheblich verkürzt werden. Ein solches Modell muß die folgenden wesentlichen Forderungen erfüllen:

- 1.) Das Modell darf keine willkürlichen Anpassungsparameter enthalten, d.h. bei bekannter Kinetik muß das Betriebsverhalten des Reaktors vorausberechenbar sein.
- 2.) Das Modell muß, um für Scale-Up-Rechnungen verwendbar zu sein, den Einfluß der Wirbelschichtgeometrie auf das Betriebsverhalten des Reaktors berücksichtigen.

In dem von Werther/77/ vorgeschlagenen Modell sind diese Punkte berücksichtigt, da es für die spezifische Stoffaustauschfläche und den Blasengasholdup Korrelationen enthält, die den Einfluß der Wirbelschichtgeometrie erfassen. Dieses Modell wurde erfolgreich für verschiedene einfache Reaktionen überprüft/80/. In der Dissertation Bauer/ 5 / wurde darüber hinaus der Einfluß von technischen Gasverteilern in das Modell mit aufgenommen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, nachzuweisen, daß mit dieser Modellvorstellung, gegebenenfalls nach entsprechenden Modifikationen, auch komplexe Reaktionen in Wirbelschichten modelliert werden können. Dies kann nur so erfolgen; daß Modellrechnungen mit Experimenten verglichen werden und untersucht wird, welches Modell die Experimente am besten beschreibt. Für diese Arbeit ergibt sich damit folgende Vorgehensweise:

- 1.) Auswahl eines geeigneten komplexen Reaktionssystems und eines Festbett- und Wirbelschichtkatalysators
- 2.) Untersuchung der Katalysatoreigenschaften, die für die Kinetik und Wirbelschichtmodellierung benötigt werden
- 3.) Experimentelle Ermittlung der komplexen Kinetik unter Einschluß des Alterungsverhaltens
- 4.) Modellierung der Wirbelschicht für komplexe Reaktionen
- 5.) Versuche in der Wirbelschicht
- 6.) Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit durchgeführten Modellrechnungen

Als komplexe Modellreaktion wurde die Dehydratisierung von Äthanol gewählt. Als Reaktionsprodukte werden je nach eingesetztem Katalysator Äthylen, Diäthyläther und Wasser und eventuell Wasserstoff, Acetaldehyd, Butadien und Buten-Isomere erhalten/7/. Die gaschromatographische Vollanalyse des Reaktionsgemisches ist nicht zu kompliziert und das Reaktionsschema enthält die Grundelemente einer jeden komplexen Reaktion, nämlich eine Folge- und Parallelreaktionen (s. Abb. 2.1). Zusätzlich ist diese Reaktion für Entwicklungsländer von technischem Interesse. Äthanol könnte in Zukunft als Ausgangsstoff für eine Äthylenchemie an Stelle von Erdöl eingesetzt werden, da in diesen Ländern (z.B. Brasilien und Indien) Äthanol günstig aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann/65/.

Eine große Anzahl technischer γ -Aluminiumoxid- und Silica-Alumina-Katalysatoren wurde in /7/ untersucht. Bester Katalysator für obige Reaktion war aufgrund seiner Porenstruktur, seiner großen Oberfläche und des geringen Fremdionenanteils (insbesondere des geringen Na^+ -Gehaltes) der Silica-Alumina-Katalysator HA 100-5P von Akzo. Zudem gibt es von Akzo einen Wirbelschichtkatalysator HA-HPV mit identischer chemischer Zusammensetzung, so daß die Wirbelschichtversuche nicht mit aufgemahlenem Festbettkatalysator gefahren werden mußten, da dieser keine so gute Fluidisierbarkeit besitzt.

2. REAKTIONSMCHANISMEN DER ÄTHANOLDEHYDRATISIERUNG AN γ -ALUMINIUMOXID- UND SILICA-ALUMINA-KATALYSATOREN

Die Dehydratisierung von Äthanol an γ -Aluminiumoxid und Silica-Alumina-Katalysatoren wird seit Beginn unseres Jahrhunderts von zahlreichen Autoren/21,54/untersucht, besonders ausführlich von Knözinger et al./36,37,38/. Detaillierte Vorschläge zum Reaktionsmechanismus findet man in der Literatur ab dem Ende der fünfziger Jahre. Trotzdem konnte sich bis heute noch keine allgemein akzeptierte Vorstellung über den Ablauf der Reaktion durchsetzen. Einig ist man sich nur über das Reaktionsschema, das in Abb. 2.1 dargestellt ist und in dieser Arbeit stets zugrunde gelegt wird.

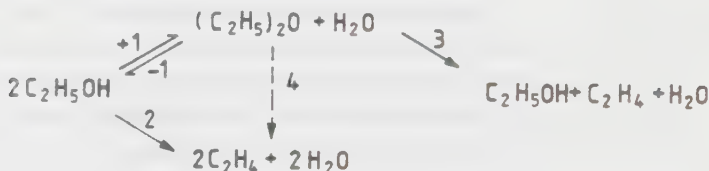


Abb. 2.1 : Reaktionsschema der Dehydratisierung von Äthanol

Bei den zuvor genannten Katalysatoren befinden sich an der Oberfläche die in Abb. 2.2 aufgeführten funktionellen Gruppen, die als aktive Zentren für die Reaktion in Betracht kommen.

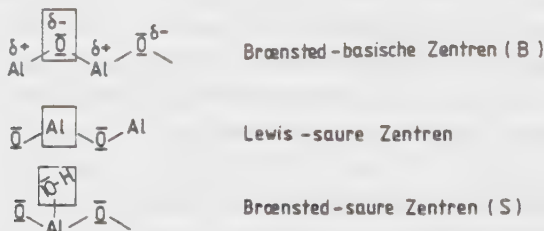


Abb. 2.2 : Funktionelle Gruppen an der Katalysatoroberfläche

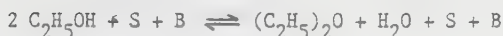
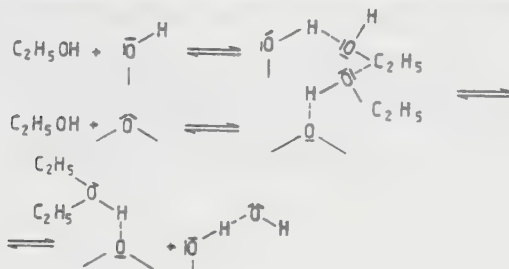
Durch Vergiftungsversuche mit Lewisbasen konnte von Figueras-Rocca /24/ u.a. nachgewiesen werden, daß die Lewiszentren an der Reaktion nicht beteiligt sind.

2.1. Zusammenfassung der in der Literatur diskutierten Reaktionsmechanismen und Reaktionsgeschwindigkeitsansätze

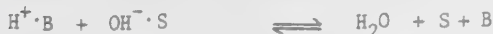
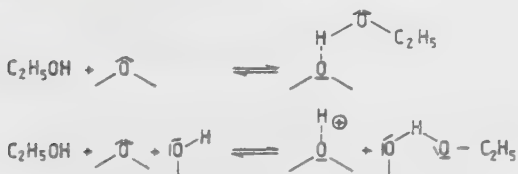
Entsprechend dem Reaktionsschema von Abb. 2.1 treten 4 Reaktionen auf, für die Überlegungen zu ihrem Ablauf angestellt werden müssen. In der folgenden Darstellung sind nur wesentliche Reaktionsschritte graphisch oder als Gleichung aufgeführt.

1.) Ätherbildung aus Äthanol

- a) Von Jain und Pillai /32/ wird angenommen, daß Äthanol sowohl basisch als auch sauer adsorbiert wird und die sorbierten Äthanolmoleküle in einer Oberflächenreaktion sich zu Äther und Wasser umlagern, die dann unter Zurückbildung der Zentren desorbiert werden.



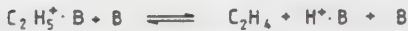
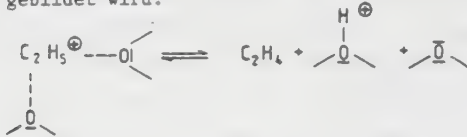
- b) Von Knözinger /39/ wird angenommen, daß Äthanol dissoziativ unter Bildung eines Oberflächenethoxides und molekular adsorbiert wird. In einer Oberflächenreaktion reagiert dann dieses Oberflächenethoxid mit molekular adsorbiertem Äthanol zu Äther.



Weitere Reaktionswege werden in /10,62,14,50,2,3,68,16/ diskutiert.

2.) Äthylenbildung aus Äthanol

- a) Von Figueras-Rocca /24/, Dabrowski /14/ und Knözinger /40/ wird vorgeschlagen, daß Äthylen durch H^+ -Abspaltung am β -C-Atom eines adsorbierten Alkylrestes durch ein benachbartes basisches Zentrum gebildet wird.

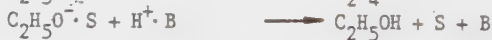
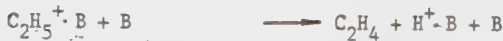
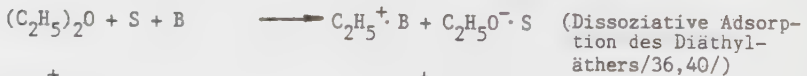


- b) In einer anderen Arbeit /38/ wird von Knözinger postuliert, daß die Äthylenbildung ähnlich wie eine säurekatalysierte E2-Eliminationsreaktion in der Flüssigphase abläuft. Ein Äthanolmolekül ist dabei an einem sauren und einem basischen Zentrum adsorbiert, wobei ersteres eine OH^- -Gruppe abspaltet und letzteres eine H^+ -Gruppe.



3.) Dissoziation des Äthers zu Äthylen und Äthanol

Diese Reaktion läuft in 3 Schritten ab:



4.) Dissoziation des Äthers in zwei Moleküle Äthylen

Diese Reaktion erfordert das gleichzeitige Aufbrechen von vier Bindungen und erscheint daher sehr unwahrscheinlich.

Weitere qualitative Ergebnisse verschiedener Untersuchungen:

- 1.) Übereinstimmend wird in /38,62,1/ festgestellt, daß die Reaktionen in der Regel nicht durch Transportphänomene beeinflusst werden (s.a.A7).
- 2.) Bei tiefen Temperaturen ist die Ätherbildung bevorzugt /37,68,16/.
- 3.) Bei hohen Äthanolpartialdrücken sind die Reaktionen 1 und 2 nullter Ordnung in Äthanol /24,62/.
- 4.) Eine Reaktionshemmung durch Wasser konnte nur bei tiefer Temperatur festgestellt werden /38,24,1,69/.

Quantitative Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit wurden von Butt /10/, Padmanabhan /50/ und Abhyankar /1/ durchgeführt. Da die von Butt angesetzten Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen auch in dieser Arbeit neben anderen zur Beschreibung der Kinetik verwendet werden (Modell LH) und auch das Reaktionsschema dem von Abb. 2.1. entspricht, sind die Ergebnisse von Butt im folgenden zusammengefaßt:

- 1.) Die Untersuchungen wurden in einem Kreislaufreaktor an einem Harshaw Al 1404 γ -Aluminiumoxidkatalysator durchgeführt.
- 2.) Die Reaktionsgeschwindigkeitsansätze lauten:

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot p_A^2}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)^2} \quad (2.1a)$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot p_A}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)} \quad (2.1b)$$

$$r_3 = \frac{k_3 \cdot p_E}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)} \quad (2.1c)$$

$$r_4 = \frac{k_4 \cdot p_E}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)} \quad (2.1d)$$

- 3.) Als Parameterschätzwerte wurden erhalten:

Für $T = 587 \text{ K}$:

$$k_1 : .151 \cdot 10^{-14} \text{ mol/(g.s.Pa}^2\text{)}$$

$$k_2 : .171 \cdot 10^{-10} \text{ mol/(g.s.Pa)}$$

$$k_3 : .199 \cdot 10^{-10} \text{ mol/(g.s.Pa)}$$

$$k_4 : .139 \cdot 10^{-10} \text{ mol/(g.s.Pa)}$$

$$K_A : .547 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

$$K_W : .458 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

$$K_E : .765 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

Die Aktivierungsenergien ¹⁾ für die einzelnen Reaktionen werden aus einer Arrheniusauftragung der für verschiedene Temperaturen ermittelten Stoßfaktoren abgelesen:

$$E_1': 5027 \text{ K}$$

$$E_2': 13021 \text{ K}$$

$$E_3': 14318 \text{ K}$$

$$E_4': 8259 \text{ K}$$

2.2. Ableitung der eingesetzten Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen

Um Wirbelschichtreaktormodelle für komplexe Reaktionen testen zu können, muß die Kinetik der komplexen Reaktion quantitativ möglichst genau beschrieben werden. Der Fehler, der durch ungenaue kinetische Parameter bewirkt wird, sollte möglichst kleiner sein als der Unterschied in den Vorhersagen der verschiedenen Wirbelschichtmodelle.

Ganz allgemein geht man bei der Ermittlung der Kinetik so vor, daß zunächst Reaktionsgeschwindigkeitsansätze (-modelle) formuliert werden, deren Parameter dann durch Anpassung der Modellvorhersage an experimentelle Ergebnisse bestimmt werden. Im folgenden werden die in dieser Arbeit zur Beschreibung der Kinetik eingesetzten Modelle kurz erklärt. Allen Modellen liegt das Reaktionsschema von Abb. 2.1 zugrunde, wobei stets Reaktion 4 vernachlässigt wird (s. Kap. 2.1.,4.)).

2.2.1. Modell POT

Das Modell POT ist ein empirischer Potenzansatz, wie er häufig zur Beschreibung der Kinetik bei unbekanntem Reaktionsmechanismus eingesetzt wird:

$$r_1 = k_{+1} p_A^{n_{A,1}} - k_{-1} p_E^{n_{E,1}} p_W^{n_{W,1}} \quad (2.2a)$$

$$r_2 = k_2 p_A^{n_{A,2}} \quad (2.2b)$$

$$r_3 = k_3 p_E^{n_{E,3}} \quad (2.2c)$$

1) In dieser Arbeit wird unter Aktivierungsenergie E' immer die Größe (E/R) mit Einheit K verstanden.

2.2.2. Modell LH und LH2

Das Modell LH beruht auf einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz, wobei die Oberflächenreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. Im Modell LH wird nur eine Sorte aktiver Zentren angenommen, während in Modell LH2 saure und basische Zentren am Reaktionsablauf teilnehmen. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für beide Modelle sind im Anhang A1 abgeleitet.

Modell LH:

$$r_1 = \frac{k_{+1} p_A^2 - k_{-1} p_E p_W}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)^2} \quad (2.3a)$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_A}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)} \quad (2.3b)$$

$$r_3 = \frac{k_3 p_E}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)^2} \quad (2.3c)$$

Modell LH2:

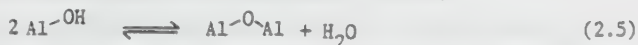
$$r_1 = \frac{k_{+1} p_A^2 - k_{-1} p_E p_W}{(1 + K_{AS} p_A + K_{WS} p_W + K_{ES} p_E)(1 + K_{AB} p_A + K_{WB} p_W)} \quad (2.4a)$$

$$r_2 = \frac{k_2 p_A}{(1 + K_{AS} p_A + K_{WS} p_W + K_{ES} p_E)} \quad (2.4b)$$

$$r_3 = \frac{k_3 p_E}{(1 + K_{AS} p_A + K_{WS} p_W + K_{ES} p_E)(1 + K_{AB} p_A + K_{WB} p_W)} \quad (2.4c)$$

2.2.3. Modell ZEN und ZEN2

Das Modell ZEN2 leitet sich vom Modell LH2 ab, wobei zusätzlich das Gleichgewicht zwischen sauren und basischen Zentren,



das von der Temperatur und dem Wasserdampfpartialdruck abhängt, als weitere Information berücksichtigt wird.

Das Modell ZEN erhält man durch formale Übertragung der für ZEN2 ermittelten Gleichungen auf Modell LH. Eine Modellierung des Zentrengleichgewichtes erfolgt in Kap. 5.4., die Gleichungen für ZEN2 und ZEN sind im Anhang A8 abgeleitet.

Modell ZEN :

$$r_1 = 2\psi_S(1-\psi_S) \frac{k_{+1}P_A^2 - k_{-1}P_E P_W}{(1+K_A P_A + K_E P_E)^2} \quad (2.6a)$$

$$r_2 = 2\psi_S \frac{k_2 P_A}{(1+K_A P_A + K_E P_E)} \quad (2.6b)$$

$$r_3 = 2\psi_S(1-\psi_S) \frac{k_3 P_E}{(1+K_A P_A + K_E P_E)^2} \quad (2.6c)$$

Modell ZEN2

$$r_1 = 2\psi_S(1-\psi_S) \frac{k_{+1}P_A^2 - k_{-1}P_E P_W}{(1+K_{AS}P_A + K_{ES}P_E)(1+K_{AB}P_A)} \quad (2.7a)$$

$$r_2 = 2\psi_S \frac{k_2 P_A}{(1+K_{AS}P_A + K_{ES}P_E)} \quad (2.7b)$$

$$r_3 = 2\psi_S(1-\psi_S) \frac{k_3 P_E}{(1+K_{AS}P_A + K_{ES}P_E)(1+K_{AB}P_A)} \quad (2.7c)$$

In beiden Modellen ist

$$\psi_S = (-a + \sqrt{a^2 + 8c_0 a}) / 4c_0 \quad (2.8)$$

$$a = \frac{1}{2} K_S \exp(-\Delta E / T). \quad (2.9)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Stoßfaktoren wird nach Arrhenius beschrieben:

$$k_{+1} = A_{+1} \cdot \exp(-E'_{+1}/T) \quad (2.10a)$$

$$k_{-1} = A_{-1} \cdot \exp(-E'_{-1}/T) \quad (2.10b)$$

$$k_2 = A_2 \cdot \exp(-E'_2/T) \quad (2.10c)$$

$$k_3 = A_3 \cdot \exp(-E'_3/T) \quad (2.10d)$$

Die Sorptionsgleichgewichtskonstanten werden als temperaturunabhängig angesehen.

Die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion E_{-1} wird entsprechend Abb. 2.3 aus E_{+1} und ΔH_1 berechnet.

$$E_{-1} = E_{+1} + \Delta H_1 \quad (2.11)$$

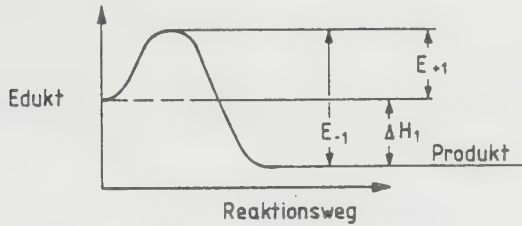


Abb. 2.3 : Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpie.

3. ERMITTLUNG VON PARAMETERSCHÄTZWERTEN FÜR REAKTIONSGESCHWINDIGKEITS- GLEICHUNGEN IN EINEM KREISLAUFREAKTOR

Die Vorausberechnung von Parametern in Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen aufgrund von theoretischen Überlegungen ist insbesondere für heterogen-katalytische Reaktionen nicht möglich. Zur Bestimmung der Parameter müssen daher stets Experimente durchgeführt werden. Dafür stehen eine Reihe von Laborreaktortypen zur Verfügung:

Integralreaktor
Kreislaufreaktor
Differentialreaktor

Diese haben verschiedene Vor- und Nachteile:

Integralreaktor:	geringer experimenteller Aufwand und einfache Analytik - komplizierte Auswertung
Kreislaufreaktor:	großer experimenteller Aufwand - einfache Auswertung und einfache Analytik
Differentialreaktor:	geringer experimenteller Aufwand und einfache Auswertung - aufwendige Analytik

Da die zu ermittelnde Modellkinetik möglichst genau bestimmt werden muß, wurde für die kinetischen Experimente ein Kreislaufreaktor aufgebaut. Kreislaufreaktoren können in zwei unterschiedlichen Bauweisen angefertigt werden, als Kreislaufreaktor mit innerer bzw. mit äußerer Rückführung ⁶. Um bei den durchzuführenden kinetischen Messungen auch sehr feinkörnigen Wirbelschichtkatalysator untersuchen zu können, wurde ein Kreislaufreaktor mit äußerer Rückführung aufgebaut, da die in diesem Fall zum Umpumpen des Kreislaufgases verwendete Membranpumpe den langs der Katalysatorschüttung auftretenden Druckverlust besser bewältigt.

3.1. Beschreibung des Versuchsaufbaus

Das Fließschema zum Versuchsaufbau zeigt Abb. 3.1, den Aufbau selbst die Fotografie Abb. 3.2 .

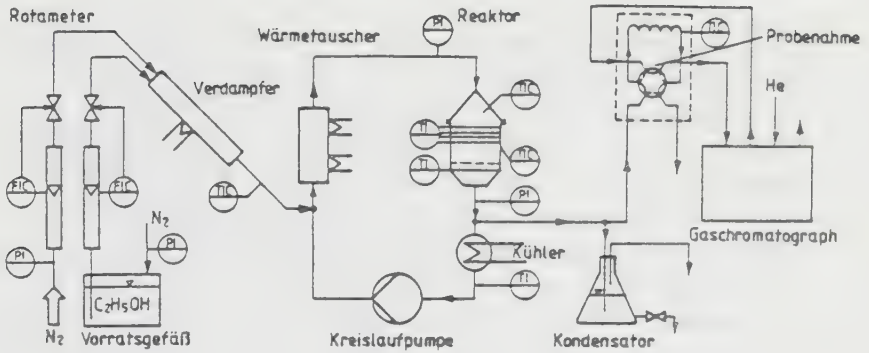


Abb. 3.1 Fließschema des Versuchsaufbaus

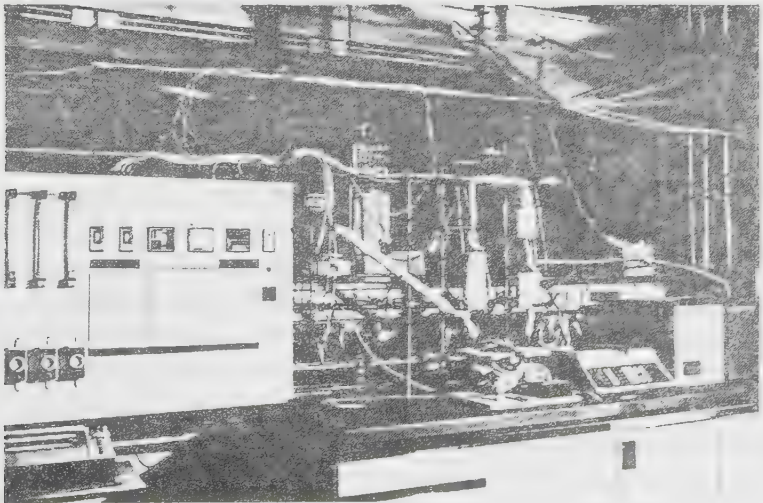


Abb. 3.2 Fotografie des Versuchsaufbaus

Die gesamte Anlage gliedert sich in 3 Baugruppen, die Dosier-, Regel- und Meßeinrichtungen, den Kreislaufreaktor und die Abgasaufbereitung und Analytik.

Dosierung, Regel- und Meßeinrichtungen

Die Gas- und Flüssigkeitsströme werden mit Feinreguliertventilen eingestellt und an Rotametern abgelesen. Die Flüssigkeiten werden in Vorratsgefäßen unter N_2 -Überdruck vorgelegt, die Gase direkt über Druckminderer aus entsprechenden Gaszylindern entnommen. Mit einem photoelektrischen Widerstand wird die Stellung des Schwebekörpers eines Rotameters abgetastet. Je nach Stellung wird von einem Motor ein Feinreguliertventil geöffnet oder geschlossen und dadurch der Schwebekörper im Bereich der Lichtschranke gehalten, d.h. der Durchfluß bleibt konstant. Die Regelung des Wärmetauschers zur Aufheizung des Kreisgases und die Regelung der Reaktorwandbeheizung erfolgt mit PID-Reglern (Eurotherm, Präzisionsregler mit PID-Verhalten, Modell 093 und PID-Regler, Modell 103). Die Rohrheizungen, die Heizung des Probenahme-thermostaten und des Verdampfers werden von Hand mit Thyristorreglern (Siemens) eingestellt. Die Gasaustrittstemperatur aus dem Kühler wird über die Temperatur des Siliconöls, das den Außenmantel des Kühlers durchströmt, reguliert. Die Temperatur des Siliconöls beträgt ca. 100°C . Sämtliche Temperaturen werden mit NiCrNi-Thermoelementen von 1mm Durchmesser gemessen. Die Thermoelemente werden vor jeder Versuchsserie geeicht. Als Eichstelle wird ein beheizter Aluminiumblock verwendet, in dem Bohrungen für ein Präzisions-Hg-Thermometer und für die Thermoelemente sind.

Kreislaufreaktor

Der Kreislaufreaktor setzt sich zusammen aus der Kreislaufgaspumpe (Membranpumpe von Neuberger, Typ N035 - OAT.11E), dem Wärmetauscher zur Aufheizung des Kreislaufgases, dem eigentlichen Reaktor zur Aufnahme des Katalysators und dem Kühler, der das Kreislaufgas auf eine für die Pumpe noch zulässige Temperatur (max. 200°C) abkühlt. Die Konstruktionsskizze des Reaktors zeigt Abb. 3.3. Die Wärmetauscher sind nach den VDI-Wärmeatlas /65/ ausgelegt. Die Berechnungen befinden sich in Anhang A2.

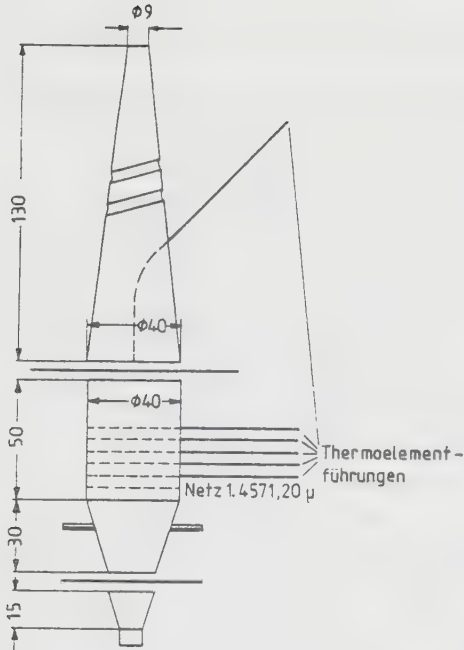


Abb. 3.3 Skizze des Reaktor

Abgasaufarbeitung

Die Abgasaufarbeitung erfolgt derart, daß mit Wasserstrahlpumpen und einem Zuluftventil am Reaktoraustritt ein Unterdruck von etwa 1500 Pa eingestellt und dadurch das Reaktionsprodukt direkt oder durch die Probenahmeschleife abgesaugt wird. Dabei werden die kondensierbaren Bestandteile in der Wasserstrahlpumpe ausgewaschen und die gasförmigen Bestandteile (Stickstoff, Äthylen) weit unter die Explosionsgrenze verdünnt.

3.2. Analyse des Reaktionsgemisches und Eichung des Gaschromatographen

Zur Analyse des Produktgemisches werden verschiedene Säulenschaltungen eingesetzt (vgl. Abb. 3.4 und Abb. 3.5) - Schaltung I bei der Untersuchung der Kinetik am Festbettkatalysator HA 100-5P, da bei diesen Versuchen Wasserstoff, Acetaldehyd, Butadien und Butene als Nebenprodukte im Reaktionsgemisch vorhanden waren, Schaltung IIa und IIb bei der Untersuchung der Kinetik am Wirbelschichtkatalysator HA-HPV, da hier Nebenprodukte nur in vernachlässigbarer Konzentration vorlagen. Schaltung IIa wurde nur in den Fällen benutzt, in denen bei sehr hohen Umsätzen Äthanol und Äther im WLD nicht mehr genau nachgewiesen werden konnten, sondern zu deren Nachweis der empfindlichere FID eingesetzt werden mußte. Bei Schaltung I wird als Trägergas Ar eingesetzt, da damit Wasserstoff gut nachgewiesen werden kann /34/. Die Empfindlichkeit für die anderen im WLD auftretenden Komponenten ist dann - im Vergleich zu He-Trägergas - deutlich geringer. Deshalb wird bei Schaltung IIa und IIb He als Trägergas verwendet, da bei den Versuchen mit Katalysator HA-HPV kein Wasserstoff im Produkt vorhanden ist. Bei allen Säulenschaltungen werden zusätzlich Temperaturprogramme zur Beschleunigung der Analysen eingesetzt. Sämtliche Analysenbedingungen und die für die weitere Auswertung benötigten Eichfaktoren für den GC sind im Anhang A3 zusammengestellt.

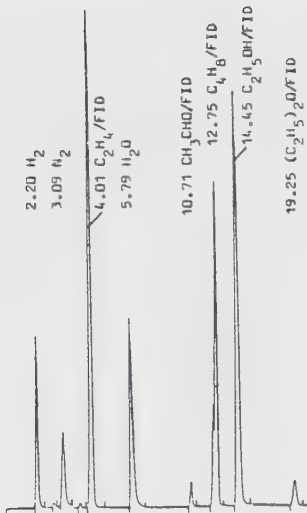
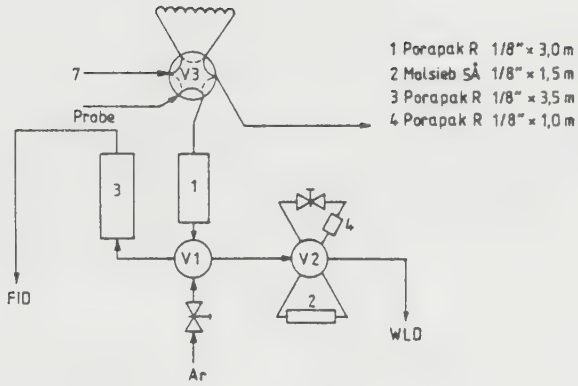
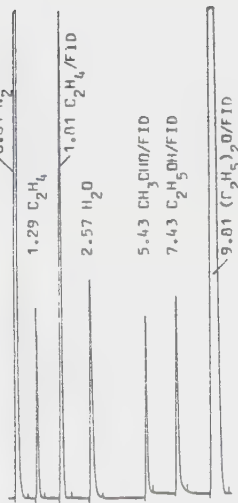
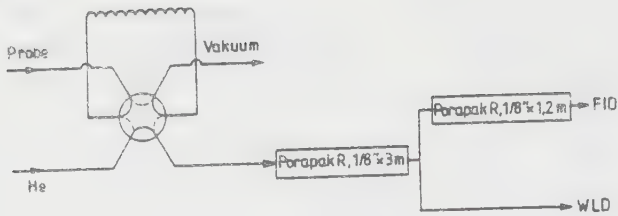
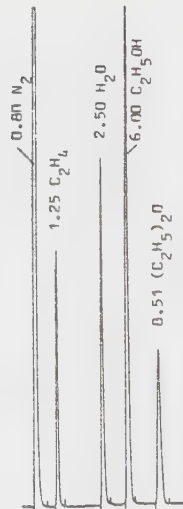


Abb. 3.4
 Säulenschaltung I und
 Testchromatogramm



IIa



IIb

Abb. 3.5 Säulenschaltung IIa und IIb und zugehörige Testchromatogramme

Zur Auswertung der Versuche müssen die Molenbrüche der einzelnen Spezies bekannt sein. Diese werden aus den vom Integrator bestimmten Peakflächen A_i , die in einer gerätespezifischen Flächeneinheit (FE) angegeben sind, ausgerechnet:

$$x_i = \frac{f_i A_i}{\sum_i f_i A_i} \quad (3.1)$$

Damit sind die Eichfaktoren f_i der einzelnen Spezies definiert. Gleichung(3.1) kann stets so erweitert bzw. gekürzt werden, daß einer der Eichfaktoren f_i gleich 1 wird, erst dann liegen die anderen f_i fest. Bei allen durchgeführten Eichungen wurde

$$f_I = 1.000 \quad (3.2)$$

gewählt. Um möglichst immer gleiche Analysenbedingungen zu haben, wurde ein Referenzzustand für die Probenahme vorgegeben und vor den Analysen eingestellt.

$$\begin{array}{lll} \text{Referenzzustand für Ar-Trärgas: } 100\% \text{ N}_2 = & 30000 \text{ FE} \\ \text{"} & \text{" He-} & \text{" : } 100\% \text{ N}_2 = 1000000 \text{ FE} \end{array}$$

Zur Ermittlung der Eichfaktoren f_i der restlichen Spezies wurden Gemische N_2 / i , $i = H_2, C_2H_4, H_2O, CH_3CHO, C_2H_5OH, (C_2H_5)_2O$ hergestellt, deren Zusammensetzung genau bekannt war. Durch auftragen von A_i gegen x_i erhält man die Eichgeraden der betreffenden Spezies, falls der Detektor in dem durch Probenahmevolumen und Konzentration bestimmten Massebereich an nachzuweisender Substanz linear arbeitet. Dies ist für alle Spezies in dieser Arbeit erfüllt, Beispiele sind im Anhang A3 zusammengestellt. Die Eichfaktoren f_i der einzelnen Spezies erhält man nach

$$f_i = \left(\frac{A_i}{x_i} \right) \cdot \left(\frac{x_I}{A_I} \right) \quad \text{mit } x_I = 1 - x_i \quad (3.3)$$

3.3. Versuchsplanung

Um bei der Auswertung der Versuche genaue Parameterwerte für die kinetischen Modelle zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Versuche nach einem Versuchsplan durchzuführen /17/. Sind erst einmal Schätzwerte für die Parameter bekannt, können wie in Kap. 4.4. beschrieben wird, weitere geeignete Versuchspunkte ausgewählt werden.

Für die Versuche am Festbettkontakt HA 100-5P wurde folgender Versuchsplan aufgestellt:

- 5 Temperaturstufen : 270, 290, 310, 330, 350 °C
 2 Feedströme : $6.0 \cdot 10^{-6}$, $1.2 \cdot 10^{-5}$ mol/(g·s)
 2 Inertisierungsgrade : 70 mol% , 85 mol% N₂
 4 Feedzusammensetzungen:

	Mischung I	Mischung II	Mischung III	Mischung IV
mol% C ₂ H ₅ OH :	99	80	50	0
mol% H ₂ O :	0	0	50	0
mol% (C ₂ H ₅) ₂ O :	1	20	0	100

Diese Einstellwerte sind als Richtwerte anzusehen, die möglichst genau eingestellt wurden. Bei der Auswertung wurden die bei jedem Versuch gemessenen Werte eingesetzt und bei den abschließenden Optimierrechnungen 128 Versuche mit 512 Versuchsantworten berücksichtigt. Sämtliche Daten sind auf Lochkarten gespeichert.

Die Versuche am Wirbelschichtkatalysator HA-HPV wurden nach folgendem Versuchsplan durchgeführt:

- 6 Temperaturstufen : 270, 285, 300, 315, 330, 345 °C
 1 Feedstrom : $1.2 \cdot 10^{-4}$ mol/(g·s)
 2 Inertisierungsgrade : 86 mol% , 94 mol% N₂
 3 Feedzusammensetzungen:

	Mischung I	Mischung II	Mischung III
mol% C ₂ H ₅ OH :	96.5	84.6	81.0
mol% H ₂ O :	2.3	1.6	18.0
mol% (C ₂ H ₅) ₂ O :	1.2	13.8	1.0

Bei der abschließenden Auswertung wurden 40 Versuche mit 160 Versuchsantworten berücksichtigt. Die Daten sind auf Magnetband gespeichert und im Anhang A5 tabelliert.

3.4. Versuchsauswertung - insbesondere bei kleinem Rücklaufverhältnis

Ziel der Versuchsauswertung ist es, aus den gegebenen Einstellwerten (Massenströme $\dot{m}_i$ der einzelnen Spezies) und den Meßwerten (Gesamtdruck P , Druckverlust ΔP längs der Katalysatorschüttung, Temperatur T und Temperaturänderung ΔT längs der Katalysatorschüttung, Molenbrüche x_{ia} der Spezies im Kreislaufgas nach der Katalysatorschüttung) die Stoffänderungsgeschwindigkeiten für die einzelnen Spezies zu berechnen, sowie die Partialdrucke, denen sie zugeordnet werden. Aus experimentellen Gründen konnte bei den Versuchen das Rücklaufverhältnis α im Kreislaufreaktor nicht so hoch gewählt werden, wie es nach Kriterien von Herbertz und Luft /43/, Villadsen /67/ u.a. /23,33,51/ sein müßte, um mit den Bilanzen für den ideal durchmischten Rührkessel rechnen zu können. Entweder würde die Katalysator-einwaage zu klein, oder der Druckverlust längs der Katalysatorschüttung zu groß - dies wird von den üblichen Kriterien nicht berücksichtigt. Der Grund für den großen Druckverlust liegt darin, daß der Festbettkatalysator aufgemahlen werden mußte, um Porendiffusionseinflüsse zu vermeiden, der Wirbelschichtkatalysator liegt sowieso als sehr feinkörniger Puder vor. Es wurde daher eine Methode entwickelt und getestet, die es ermöglicht, auch bei kleinem α und größerem Druckverlust ΔP Versuche im Kreislaufreaktor auszuwerten. Diese Methode, die ausführlich in /70/ beschrieben ist, soll kurz anhand eines Beispiels dargestellt werden. Die weitere Auswertung der Versuchsdaten ist im Anschluß erklärt.

Abb. 3.6 zeigt die schematische Darstellung eines Kreislaufreaktors mit äußerer Rückführung, die anschließende Tabelle 3.1 die Nomenklatur an den verschiedenen Stellen im Reaktor.

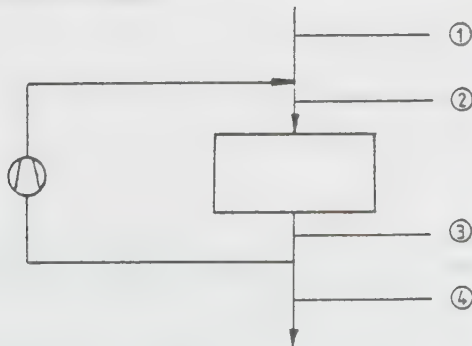


Abb. 3.6 Kreislaufreaktor mit äußerer Rückführung

	①	②	③	④
Molenbruch der Spezies i :	x_{io}	x_{ie}	x_{ia}	x_i
Volumenstrom :	$\dot{V}_o$	$\dot{V}_e$	$\dot{V}_a$	$\dot{V}$
Gesamtdruck :	P_e	P_e	P_a	P_a
Temperatur :	T_e	T_e	T_a	T_a
Partialdruck der Spezies i :	p_{io}	p_{ie}	p_{ia}	p_i
Molenstrom :	$\dot{n}_o$	$\dot{n}_e$	$\dot{n}_a$	$\dot{n}$
Massenstrom :	$\dot{m}$	$\dot{m}'$	$\dot{m}'$	$\dot{m}$

Tab. 3.1. Nomenklatur

Nach dem normalen Auswerteverfahren erhält man die Stoffänderungsgeschwindigkeit R_i nach folgender Beziehung:

$$R_i = \frac{\dot{n}x_i - \dot{n}_o x_{io}}{\dot{m}_{Kat.}} = \hat{f}^n(\underline{p}_a, T_a) \quad (3.4)$$

"Meßwert"

"Modell"

Bei dem modifizierten Auswerteverfahren wird R_i nicht mehr auf $\underline{p}_a$ und T_a sondern auf $\underline{P}$ und $\bar{T}$ bezogen:

$$R_i = \frac{\dot{n}x_i - \dot{n}_o x_{io}}{\dot{m}_{Kat.}} = \hat{f}^m(\underline{P}, \bar{T}) \quad (3.5)$$

$\hat{f}^{n(m)}$: Kinetischer Ausdruck mit den Parametern $\underline{b}^{n(m)}$.

Dabei ist:

$$\bar{T} = (T_e + T_a) / 2 \quad (3.6)$$

$$\bar{P} = (P_e + P_a) / 2 \quad (3.7)$$

$$\bar{x} = (x_e + x_a) / 2 \quad (3.8)$$

$$\underline{P} = \bar{x} \cdot P \quad (3.9)$$

Da einer Messung nur x_a zugänglich ist, muß $\bar{x}$ als Funktion von x_a und x_o ausgedrückt werden. Dies erreicht man durch Auflösen der folgenden Bilanz für alle Spezies i :

$$\dot{m} \left(\frac{x_{io}}{\int x_{io} M_i} - \frac{x_i}{\int x_i M_i} \right) = \dot{m}' \left(\frac{x_{ie}}{\int x_{ie} M_i} - \frac{x_{ia}}{\int x_{ia} M_i} \right) \quad (3.10)$$

Einsetzen von

$$\dot{m}' = \dot{m} + \alpha \dot{n}_0 \sum x_i M_i = (1 + \frac{\alpha}{\delta}) \dot{m} \quad (3.11)$$

$$x_{ie} = 2\bar{x}_i - x_{ia} \quad (3.12)$$

$$x_i = x_{ia} \quad (3.13)$$

$$\alpha = (\dot{n}_0 / \dot{n}_e - 1) \quad (3.14)$$

$$\delta = \sum x_{io} M_i / \sum x_i M_i \quad (3.15)$$

in (3.10) ergibt nach einigen Umformungen:

$$\bar{x}_i = \underbrace{(\sum \bar{x}_i M_i)}_c \cdot \underbrace{\left(\delta / (\delta - \alpha) \left(\frac{x_{io}}{\sum x_{io} M_i} - \frac{x_j}{\sum x_i M_i} \right) + \frac{x_i}{\sum x_i M_i} \right)}_{b_i} - \underbrace{\frac{\delta}{2} (\delta + \alpha) \left(\frac{x_{io}}{\delta} - x_i \right)}_{d_i} \quad (3.16)$$

Summiert man (3.16) über alle Spezies auf, so erhält man:

$$1 = c \sum b_i - \sum d_i \quad (3.17)$$

$$c = \frac{1 + \sum d_i}{\sum b_i} \quad (3.18)$$

$$\bar{x}_i = c \cdot b_i - d_i \quad (3.19)$$

In den Koeffizienten b_i , d_i von (3.19) kommt $\bar{x}_i$ selbst nicht mehr vor, d.h. das Gleichungssystem (3.16) wurde entkoppelt. Damit ist für $\bar{x}$ ein Ausdruck abgeleitet, in dem nur meßbare Größen auftreten.

Um die zwei verschiedenen Auswertemethoden vergleichen zu können, wurden "Meßwerte" mit einem Computerprogramm simuliert. Dazu wird der Kreislauffreaktor als Strömungsrohr mit Rückführung betrachtet (Abb. 3.6). Dieses System läßt sich durch folgende Gleichungen für ein Strömungsrohr (Plug-flow-Verhalten, adiabatisch, Druckverlust ΔP , stationär) beschreiben:

Massenbilanz:

$$0 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d(u(z)p_i(z))}{dz} \right) + \sum_j v_{ij} r_j \quad (3.20)$$

mit $u(z) = \delta'(z) \cdot u_0 \quad (3.21)$

$$\delta'(z) = (\sum p_i(z) M_i / \sum p_{io} M_i) \cdot \frac{P_0}{P(z)} \quad (3.22)$$

$$P(z) = P_0 - \frac{\Delta P}{L} \cdot z \quad (3.23)$$

Energiebilanz:

$$0 = -\tilde{c}_p \left(\frac{d(u(z)T(z))}{dz} \right) + \sum_j v_{ij} r_j (-\Delta H_j) \quad (3.24)$$

Die Mischstellenbilanz der Rückführung ist:

$$0 = \dot{n}_0 x_{io} + \alpha \dot{n}_0 x_{ia} - (1 + \alpha) \dot{n}_0 x_{ie} \quad (3.25)$$

Das Differentialgleichungssystem wird nach dem Runge-Kutta-Merson-Verfahren integriert /25/. Die Mischstellenbilanz wird iterativ nach dem Einsetzverfahren gelöst:

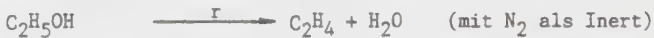
$$x_{ie}^k = (x_{io} + \alpha x_{ia}^k) / (1 + \alpha) \quad (3.26)$$

Der Druckverlust ΔP wird nach der Ergun-Gleichung /22/ berechnet.

Er ist im wesentlichen nur von α abhängig, für die restlichen Stoffeigenschaften, wie z.B. die Zähigkeit, werden Mittelwerte eingesetzt.

An einem typischen Beispiel soll dieses Vorgehen nun genauer dargestellt werden. Als Modellreaktion wird die endotherme Dehydratisierung von Äthanol zu Äthylen gewählt. Dabei diene die entsprechende Teilreaktion (Reaktion 2) der zu untersuchenden komplexen Reaktion als Vorlage. Die Betriebs- und Reaktionsbedingungen entsprechen ebenfalls weitgehend den bei den ausgeführten Versuchen anzutreffenden Bedingungen.

Die Reaktionsgleichung ist:



Die eingesetzten Reaktor-, Stoff- und Betriebsdaten sind:

d_K	= 0.04 m	ϵ_p	= 0.45	-	m_{Kat}	= 5.027 g
$h_{\text{Schütt}}$	= 0.008 m	d_p	= 75	μ	P_e	= $1.1 \cdot 10^5$ Pa
		ϱ_s	= 500	kg/m^3	T	= 600 K
		$\bar{c}_p$	= $\int x_{io} c_{pi}(T)$	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\dot{V}_o$	= $7.3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
		ΔH	= $46 \cdot 10^3$	J/mol		
		η	= $29 \cdot 10^{-6}$	$\text{kg}/(\text{ms})$		

Tab. 3.3 Reaktor-, Stoff- und Betriebsdaten zur Simulation von Meßwerten

Meßwerte wurden für die in der folgenden Tabelle aufgelisteten Versuchseinstellungen simuliert.

Versuch	x_{Ao}	x_{Wo}	x_{Oo}	x_{Io}	T_e in K
1	0.08	0.00	0.00	0.92	575/600/625
2	0.24	0.00	0.00	0.76	"
3	0.24	0.20	0.00	0.56	"
4	0.08	0.20	0.00	0.72	"

Tab. 3.3 Versuchseinstellungen für die Simulation von Meßwerten.

Die Kinetik wurde durch die folgende Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung beschrieben:

$$r = k_o e^{(-E'/T)} \frac{p_A}{(1 + K_S p_W)} \quad (3.27)$$

mit

$$k_o = 6 \cdot 10^5 \quad \text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$$

$$E' = 12000 \quad \text{K}$$

$$K_S = 2 \cdot 10^{-4} \quad \text{Pa}^{-1}$$

Mit dieser Kinetik wurden für verschiedene Rücklaufverhältnisse α (und damit verschiedene Δp und ΔT) die $\underline{p}_A$, T_A bzw. $\underline{p}$, $\bar{T}$ und $\underline{R}$ für die in Tab. 3.3 zusammengestellten Versuchspunkte berechnet. Das weitere Vorgehen entspricht dem Standardverfahren bei der Auswertung von Versuchen zur Ermittlung von kinetischen Parametern mittels nichtlinearer Regression:

Durch Minimierung von

$$\sum (R_i - \hat{f}^n(p_A, T_A))^2 \quad (3.28)$$

erhält man die Parameterschätzwerte $\underline{b}^n$,
durch Minimierung von

$$\sum (R_i - \hat{f}^m(\underline{p}, \bar{T}))^2 \quad (3.29)$$

erhält man die Parameterschätzwerte $\underline{b}^m$.

Da die "Meßwerte" $\underline{R}$ exakt berechnet wurden, geben die Abweichungen der Parameterschätzwerte $\underline{b}^n$ und $\underline{b}^m$ von den wahren Werten $\underline{b}$ den Fehler bei der jeweiligen Methode wieder.

Abb. 3.7 zeigt deutlich, daß bei kinetischen Untersuchungen, die normalerweise im Bereich von $\alpha = 20$ bis $\alpha = 200$ durchgeführt werden, mit der modifizierten Auswertemethode wesentlich genauere Parameterschätzwerte erhalten werden, als beim normalen Auswerteverfahren. Darüber hinaus war bei der Regression ein deutlich besseres Konvergenzverhalten festzustellen. Die bei sehr hohen α -Werten von $\alpha = 200$ bis $\alpha = 500$ wieder größer werdenden Abweichungen sind allein dem dann sehr großen Druckverlust zuzuschreiben. Das gleiche Ergebnis wurde bei der Untersuchung komplexer Reaktionssysteme mit einer größeren Anzahl von Parametern erzielt. Außerdem erkennt man aus Abb. 3.7, daß mit der modifizierten Methode im Gegensatz zur normalen Methode auch noch bei kleinen α -Werten von 20-40 zufriedenstellende Parameterschätzwerte erhalten werden. Bei den mit den entsprechend unterschiedlichen Parametersätzen ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitswerten sind allerdings durch Kompensationseffekte die Unter-

schiede nicht so deutlich, wenngleich auch hier die modifizierte Methode immer bessere Werte liefert. In der Realität sind die Meßwerte mit Fehlern behaftet. Es wurden daher die simulierten exakten Meßwerte mit einem normalverteilten Fehler verrauscht und mit diesen Werten in gleicher Weise wie gezeigt, Parameterschätzwerte bestimmt. Auch in diesem Fall erwies sich die modifizierte Auswertemethode dem normalen Auswerteverfahren als deutlich überlegen. Zur Sicherstellung der statistischen Eigenschaften mußte jedoch eine größere Zahl von Versuchen simuliert werden.

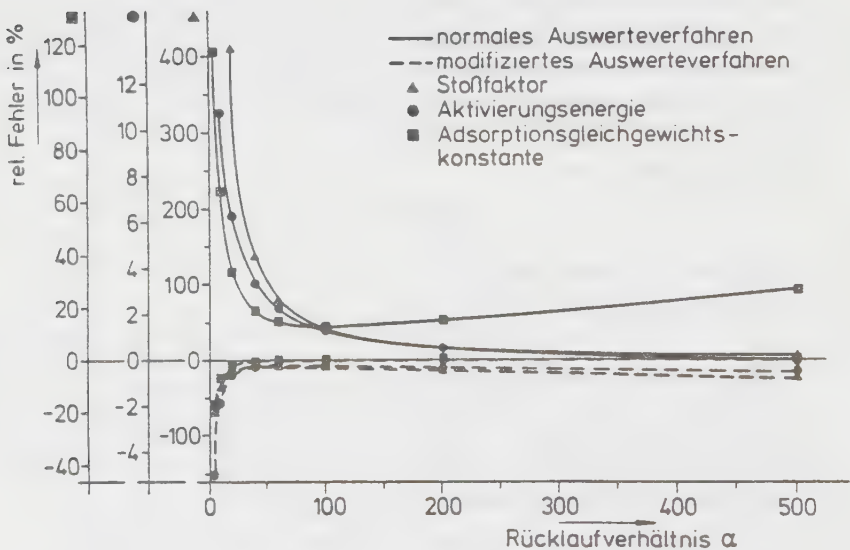


Abb. 3.7 Relativer Fehler $F^{n(m)} = \frac{b^{n(m)} - b}{b}$ für das normale und modifizierte Auswerteverfahren.

Zur Berechnung der Stoffänderungsgeschwindigkeiten und der Partialdrucke bzw. Temperaturen nach der normalen und modifizierten Auswertemethode wurde das Programm RATES geschrieben.

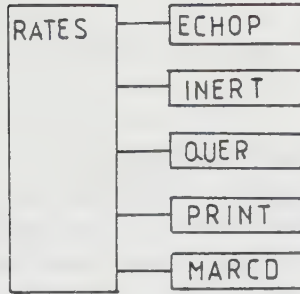


Abb. 3.8 Programmstruktur des Programm RATES

Das Programm ist im Detail im Anhang A5 dokumentiert. Vom Unterprogramm INERT wird aus dem Analysenergebnis der Stickstoffmolenstrom so berechnet, daß die Stickstoffbilanz aufgeht. Bei diesem Vorgehen werden deutlich bessere Ergebnisse erhalten, da kleine Schwankungen in der Stickstoffdosierung dabei ausgeglichen werden, die sonst beträchtliche Verfälschungen bei der Bilanzierung ergeben können. Zur Überprüfung der Versuchsgenauigkeit werden vom Programm eine atomare Molenbilanz und eine stöchiometrische Bilanz berechnet. Die stöchiometrische Bilanz ist deshalb von Bedeutung, da in der atomaren Molenbilanz u.U. ein Fehlerausgleich auftreten kann /56/. Diejenigen Versuche, bei denen der Fehler in der atomaren Molenbilanz kleiner 2,5% und in der stöchiometrischen Bilanz kleiner 10% war, wurden zur weiteren Auswertung herangezogen.

3.5. 2-Stufen-Strategie zur Ermittlung der kinetischen Parameter mittels nichtlinearer Regression

Durch nichtlineare Regression (Optimierung) werden auf Grundlage der durchgeführten Versuche Parameterschätzwerte für die kinetischen Modelle ermittelt. In der ersten Stufe der Optimierungsrechnungen wird, da meistens keine guten Startwerte vorliegen, ein Suchverfahren – das Simplexverfahren nach Nelder und Mead /48/ – eingesetzt.

Die zu minimierende Zielfunktion F ist:

$$F = \sum \sum \left(\frac{R_{i,1} - \hat{R}_{i,1}}{R_{i,1}} \right)^2 \quad (3.30)$$

i = Spezies

1 = Versuchsnummer

d.h. es wird die Abweichung des Modellwertes vom Meßwert, bezogen auf den

Meßwert, minimiert. Eine Minimierung von

$$F = \sum \sum (R_{i,1} - \hat{R}_{i,1})^2 \quad (3.31)$$

(3.31)

ist nicht sinnvoll, da durch die große Variationsbreite der Einstellvariablen Stoffänderungsgeschwindigkeiten recht unterschiedlicher Größenordnung erhalten werden. Bei einer Minimierung von (3.31) würden große Stoffänderungsgeschwindigkeiten stärker gewichtet als kleine. Ebenso ist die Zielfunktion

$$F = \sum \sum \left(\frac{R_{i,1} - \hat{R}_{i,1}}{\hat{R}_{i,1}} \right)^2 \quad (3.32)$$

(3.32)

ungeeignet, da dann bei unterschiedlichen Modellen gleiche Versuche verschieden gewichtet werden und die Ergebnisse dann nicht mehr vergleichbar sind.

Zunächst werden Literaturwerte für die Aktivierungsenergien und Sorptionsgleichgewichtskonstanten vorgegeben und nur die Stoßfaktoren zur Optimierung freigegeben. Im weiteren Verlauf werden die Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren ebenfalls in die Optimierung einbezogen, wobei für jeden neuen Durchlauf als Startwerte die Ergebnisse der vorhergehenden Optimierung eingesetzt werden.

Ist die Standardabweichung genügend klein geworden ($< 100\%$), wird als zweite Stufe mit dem Marquardt-Verfahren weitergerechnet. Dieses Verfahren zeichnet sich durch besonders schnelle Konvergenz aus, gleichzeitig wird eine statistische Analyse der Ergebnisse mitgeliefert/45/.

Das Suchverfahren berücksichtigt für jeden Parameter eine obere und untere Grenze, so daß Parameter nicht in physikalisch unsinnige Bereiche ausgelenkt werden können. Beim Marquardt-Verfahren wurde durch eine entsprechende Modifikation ebenfalls erreicht, daß keine negativen Werte für die Parameter auftreten können. Diejenigen Parameter, deren konturgetreue individuelle Vertrauensbereiche null einschließen, werden bei der endgültigen Optimierung nicht mehr berücksichtigt.

4. VERSUCHSERGEBNISSE ZUR ALTERUNG UND ZUR KINETIK

Um kinetische Untersuchungen durchführen zu können, sollten sich während der Dauer dieser Messungen die Katalysatoreigenschaften (s.a.Tab. 5.1a und Tab. 5.1b) (hier: Aktivität und Selektivität) nicht ändern. Deshalb wurde der Katalysator solange vorbehandelt, bis er ein konstantes Aktivitätsniveau erreicht hatte, oder die Messungen so schnell durchgeführt, daß sich die Aktivität in dieser Zeit nicht wesentlich änderte. Um die kinetischen Parameter zu erhalten, wurde anhand der entsprechenden Kriterien überprüft, ob bei den Versuchen Transportlimitierung durch Film- oder Porendiffusion auftreten kann. Die Berechnungen sind im Anhang A7 zusammengestellt. Die Versuchsbedingungen konnten so gewählt werden, daß in keinem Fall mit Film- oder mit Porendiffusionseinfluß zu rechnen ist.

Der Katalysator HA 100-5P wurde über einen Zeitraum von 5 Tagen bei den in Tab. 4.1 aufgeführten Bedingungen im Festbett vorbehandelt, wonach sich seine Aktivität nicht mehr änderte. Ab diesem Zeitpunkt wurden die Versuche zur Ermittlung der kinetischen Parameter durchgeführt.

Katalysatoreinwaage :	25	g
Temperatur :	360	°C
Feed :	$1.2 \cdot 10^{-5}$	mol/(g·s)
Zusammensetzung :	Mischung I des Versuchsplans für HA 100-5P	
Inertisierung :	-	

Tab. 4.1 Vorbehandlungsbedingungen für den Katalysator HA 100-5P

Für den Katalysator HA-HPV wurde das Alterungsverhalten genauer untersucht, die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel dargestellt.

4.1. Alterungsverhalten von frischem und von in der Wirbelschicht vorbehandeltem Katalysator HA-HPV

Zur Untersuchung des Alterungsverhaltens wurden die Versuchsbedingungen (Temperatur, Feedstrom, Inertisierung) über längere Zeit möglichst konstant gehalten und nach verschiedenen Zeiten Analysen des Reaktionsgemisches gezogen und ausgewertet. Diese Messungen erfolgten bei $T = 315^{\circ}\text{C}$, 330°C , 350°C am frischen und in der Wirbelschicht vorbehandelten Katalysator.

Der Feedstrom betrug in allen Fällen:

$$m_A = 1.65 \cdot 10^{-3} \text{ g/(g}\cdot\text{s)}$$

$$m_I = 7.05 \cdot 10^{-3} \text{ g/(g}\cdot\text{s)}$$

In Abb. 4.1 und Abb. 4.2 ist der gemessene Verlauf der Partialdrücke bzw. der daraus berechnete Verlauf der Stoffänderungsgeschwindigkeiten für eine solche Messung am frischen Katalysator dargestellt.

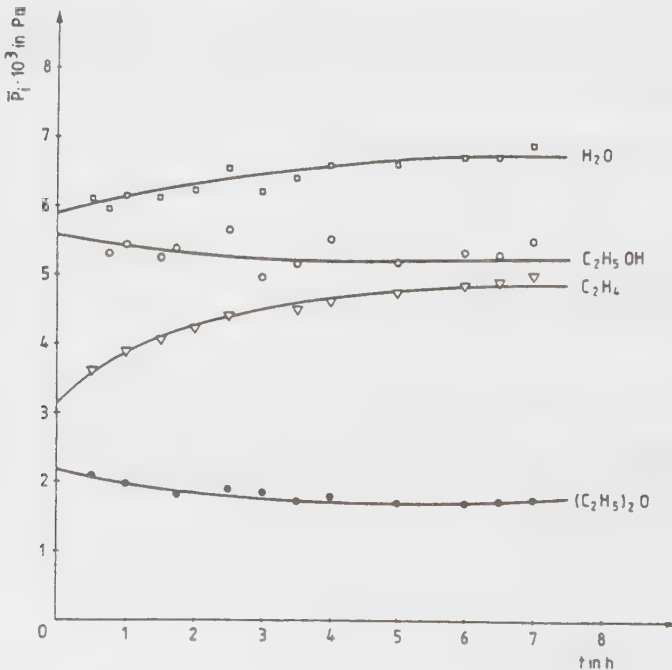


Abb. 4.1 Partialdrücke im Kreislaufreaktor während der Einfahrphase von frischem Wirbelschichtkontakt bei konstanter Temperatur ($T=330^{\circ}\text{C}$) und konstantem Feedstrom

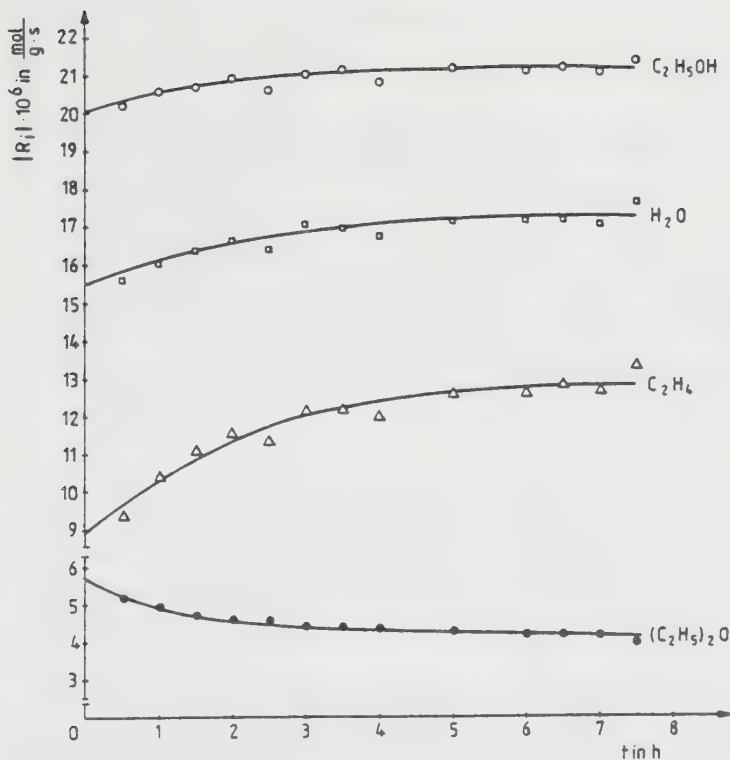


Abb. 4.2 Stoffänderungsgeschwindigkeiten, berechnet aus den in Abb. 4.1 aufgetragenen Partialdrucken.

In gleicher Weise wurde in der Wirbelschicht das Alterungsverhalten untersucht. Ein Beispiel für einen gemessenen zeitlichen Verlauf der Stoffänderungsgeschwindigkeit von Äthanol zeigt Abb. 4.3.

Die verschiedenen Alterungsbedingungen in der Wirbelschicht waren:

$$\begin{array}{ll}
 T = 330, 350, 370^\circ\text{C} & \\
 U_o = 11, 10 & \text{cm/s (bei Betriebsbedingungen)} \\
 \dot{n}_{\text{Io}}/\dot{n}_{\text{Ao}} = 4 : 1 & - \\
 m_{\text{Kat}} = 60 & \text{g}
 \end{array}$$

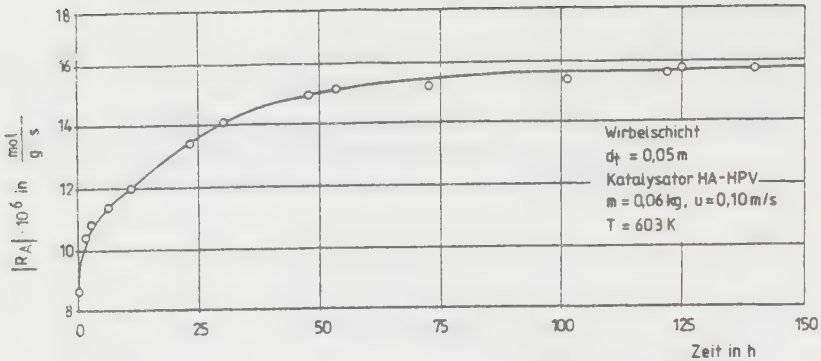


Abb. 4.3 Alterungsverhalten des Katalysators in der Wirbelschicht

Um ein genaueres Bild von der Aktivitäts- bzw. den Selektivitätsänderungen des Katalysators im Festbett während der Einfahrphase zu bekommen, geht man wie folgt vor:

- 1.) Es werden wie in Kap. 3.5. beschrieben, die kinetischen Parameter ermittelt und zwar für Modell LH an in der Wirbelschicht vorbehandeltem Katalysator. Die experimentelle Vorgehensweise ist im Anhang A5 beschrieben, die Parameterwerte sind in Tab. 4.3a zusammengefaßt.
- 2.) Für jeden Alterungsversuch werden die Stoßfaktoren A_{+1} , A_{-1} und A_2 neu angepaßt. Dem liegt die Annahme zugrunde, daß die Änderung der Aktivität genau genug durch die Anpassung der Stoßfaktoren beschrieben werden kann, die Aktivierungsenergien der Reaktionen dagegen konstant bleiben. Der Stoßfaktor A_3 wurde nicht angepaßt, da Reaktion 3 nur wenig zum Reaktionsgeschehen beiträgt.
- 3.) Für die nach verschiedenen Zeiten durchgeführten Versuche am frischen Katalysator werden die gemessenen Partialdrucke und die berechneten Stoffänderungsgeschwindigkeiten auf $t = 0$ extrapoliert (s.a. Kap.4.3.) und dann wie unter 2.) beschrieben, A_{+1} , A_{-1} und A_2 angepaßt. Durch Mittelung der für die verschiedenen Versuchreihen errechneten Werte erhält man : $\overline{A_{+1}(0)}$, $\overline{A_{-1}(0)}$ und $\overline{A_2(0)}$.

4.) Die relative Aktivität für die jeweilige Reaktion wird definiert durch:

$$a_1 = A_{+1}(t)/\overline{A_{+1}(0)} \quad \hat{=} \quad A_{-1}(t)/\overline{A_{-1}(0)} \quad (4.1)$$

$$a_2 = A_2(t)/\overline{A_2(0)} \quad (4.2)$$

5.) Die relative Aktivität des Katalysators in der Wirbelschicht wird definiert durch:

$$a = \frac{R_A(t)}{\overline{R_A(0)}} \quad (4.3)$$

wobei R_A die über den Reaktor gemittelte Stoffänderungsgeschwindigkeit ist. Eine Definition entsprechend (4.1) und (4.2) ist für die Wirbelschicht nicht möglich, da in der Wirbelschicht verteilte Parameter vorliegen.

In Abb. 4.4a ist das Alterungsverhalten des Katalysators in der Wirbelschicht nach (4.3) aufgetragen, in Abb. 4.4b das Alterungsverhalten des Katalysators im Festbett nach (4.2), d.h. die Änderung der Aktivität der Äthylenbildung, und in Abb. 4.4c die Änderung der Aktivität der Ätherbildung nach (4.1).

In beiden Reaktortypen wird während der Einfahrphase eine deutliche Änderung der Aktivität und der Selektivitäten zu Äthylen und Diäthyläther festgestellt. Die relative Änderung der Aktivität bzw. der Selektivitäten ist dabei im Rahmen der Versuchsgenauigkeit unabhängig von der Temperatur. Während der Einfahrphase, die in der Wirbelschicht wesentlich länger dauert als im Festbett, ändert sich die Farbe des Katalysators von reinweiß über hellgrau bis dunkelgrau. Dies ist ein Hinweis, daß vielleicht Verkokungsprodukte auf der Oberfläche abgelagert werden. Untersucht man einen in der Wirbelschicht vorbehandelten Katalysator im Festbett, so nimmt dessen Aktivität ab, bleibt aber noch höher als die eines im Festbett vorbehandelten bzw. frischen Katalysators. Die Untersuchung der BET-Oberflächen (s. Anhang A6) und die Sorptionsversuche mit Äthanol am frischen und gealterten Katalysator zeigen, daß sowohl die BET-Oberfläche durch die Vorbehandlung abnimmt, als auch die adsorbierte Menge an Äthanol, d.h., daß am gealterten Katalysator weniger Zentren für die Reaktion zur Verfügung stehen.

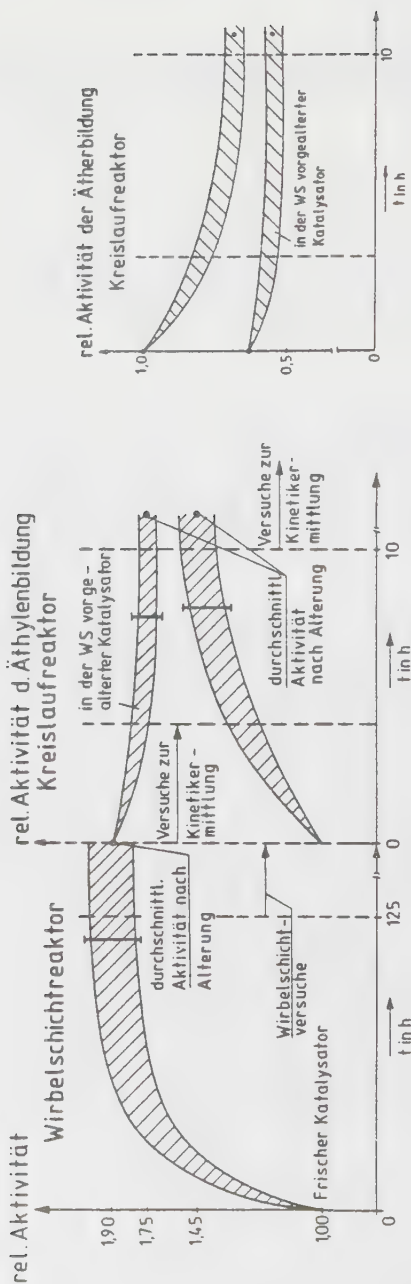


Abb. 4.4a Alterungsverhalten des Katalysators HA-HPV in der Wirbelschicht

Abb. 4.4b Alterungsverhalten des Katalysators im Festbett bezüglich der Äthylenbildung

Abb. 4.4c Alterungsverhalten des Katalysators im Festbett bezüglich der Ätherbildung

Ein Erklärungsversuch für die Zunahme der Aktivität bei gleichzeitiger Abnahme der zur Verfügung stehenden Oberfläche und Zentrenzahl wäre, daß die "Turn-Over-Rate", d.h. die pro aktivem Zentrum und Zeiteinheit umgesetzte Zahl an Molekülen, zunimmt. Die Gründe für eine solche Zunahme sind zumindest für das Festbett noch nicht geklärt. Als Möglichkeiten kommen in Betracht:

- 1.) Bessere Formierung der Katalysatoroberfläche
- 2.) Günstigere Einstellung des $\text{Al}^{\text{OH}} - \text{Al}^{\text{O}}\text{Al}$ - Zentrengleichgewichtes/67/ (dem widerspricht allerdings die lange Dauer bis zur Einstellung eines stationären Zustandes in der Wirbelschicht).
- 3.) Ablagerung einer aktiven Komponente.

Die gegenüber dem Festbett zusätzliche Zunahme der Aktivität des Katalysators in der Wirbelschicht dürfte auf die mechanische Belastung zurückzuführen sein. Durch Abrieb werden neue Poren geöffnet und frische Oberfläche geschaffen bzw. Porenmundverstopfung verhindert.

4.2. Schätzwerte für die Parameter der kinetischen Modelle

Wie unter 3.5 beschrieben, wurden für den Festbett- und den Wirbelschichtkatalysator Parameter für verschiedene empirische und mechanistische Modelle bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2a und Tab. 4.2b sowie in Tab. 4.3a und Tab. 4.3b und im Anhang in den Tab. A8.1a(b), Tab. A8.2 und Tab. A8.3a(b) zusammengefaßt.

An die am Katalysator HA 100-5P durchgeführten kinetischen Messungen wurde ein empirisch begründeter Potenzansatz (Modell POT) und ein mechanistisch begründeter Langmuir - Hinshelwood - Ansatz (Modell LH2) angepaßt. Bedingt durch die geringe Katalysatoraktivität wurden bei diesen Messungen keine hohen Umsätze erreicht, so daß die Rückreaktion -1 (s.Abb. 2.1) vernachlässigt werden konnte. Eine Reaktionshemmung durch Adsorption von Wasser, wie sie u.a. von Knözinger /38/ festgestellt wurde, konnte für diesen Katalysator nicht nachgewiesen werden.

In weiteren Versuchsreihen wurde nur noch der Wirbelschichtkatalysator HA-HPV untersucht. Zuerst wurde HA-HPV, der im Festbett solange vorbehandelt worden war, bis er eine konstante Aktivität erreicht hatte, für kinetische Messungen eingesetzt. Bei dieser ersten Versuchsreihe war wegen

Schwierigkeiten mit dem sehr feinkörnigen Wirbelschichtkatalysator die Versuchsgenauigkeit noch recht gering. Für diese Messungen wurden nur die Parameter des halbempirischen Modells LH ermittelt, welches weitgehend mit dem von Butt eingesetzten Modell übereinstimmt. Die für E_{+1} und die Sorptionskonstanten erhaltenen Parameterwerte (vgl. Tab. 4.3a) sind mit Vorsicht zu behandeln, da sich bei den anderen Versuchsserien für diese deutlich verschiedene Werte ergaben. In weiteren Versuchsreihen wurden Messungen mit in der Wirbelschicht vorbehandeltem Katalysator HA-HPV durchgeführt, bei denen die Versuchsgenauigkeit deutlich verbessert werden konnte. Für sämtliche kinetischen Modelle wurden auch an diese Versuche die kinetischen Parameter angepaßt. Eine Auftragung von mit Modell LH berechneten Stoffänderungsgeschwindigkeiten gegen die entsprechenden gemessenen Werte zeigt Abb. 4.5, die konturgetreuen individuellen Vertrauensintervalle der Parameter Abb. 4.6 ..

Vergleicht man die für die einzelnen Modelle erhaltenen Ergebnisse, so stellt man fest:

- 1.) Reaktion 3 (s. Abb. 2.1) trägt nur bei höheren Temperaturen zum Reaktionsgeschehen bei.
- 2.) Die Aktivierungsenergie der Ätherbildung ist am Katalysator HA 100-5P und HA-HPV etwa gleich groß, dagegen liegen die Aktivierungsenergien E_2' und E_3' am Katalysator HA 100-5P ca. 3000K tiefer als am Katalysator HA-HPV.
- 3.) Die Reaktionsordnungen für Reaktion 1 und 2 stimmen für Festbett- und Wirbelschichtkatalysator gut überein.
- 4.) Die Sorptionskonstante von Äthanol $K_A \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{Pa}^{-1}$ zeigt, daß der Übergang von nullter Reaktionsordnung zu einer höheren Reaktionsordnung bei etwa 1000 Pa liegt, was mit Literaturwerten /16/ gut übereinstimmt.
- 5.) Bei den Modellen ZEN und ZEN2 wurden als Startwerte für die das Zentrengleichgewicht beschreibenden Parameter die mit der Thermo- waage für frischen Katalysator ermittelten Werte eingesetzt (s. Kap. 5.5.) Im Laufe der Optimierung wurde die Gesamtkonzentration c_0 deutlich verkleinert, die Aktivierungsenergie dagegen nur geringfügig. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchung der BET-Oberflächen (s. Anhang A5) und der Äthanol-sorptionsmessungen.

Katalysator HA 100-50

Modell LH2

Parameter	Schätzwert	Individuelle Vertrauensbereiche Abweichung vom Schätzwert in %	
		U.G.	O.G.
A_{+1}	+346E-8	0.0	+12.3
E_{+1}	-808E+4	- 1.1	+ 0.5
A_{-1}	-	-	1)
E_{-1}	-	-	1)
A_2	-893E-2	- 1.2	+12.3
E_2	+106E+5	- 3.0	+ 1.0
A_3	-409E+0	0.0	+32.5
E_3	-141E+5	0.0	+ 0.7
$K_{A,S}$	-189E-3	-19.9	+23.9
$K_{W,S}$	-	-	1)
$K_{E,S}$	-236E-4	-15.9	+23.6
$K_{A,B}$	-233E-4	-26.8	+44.9
$K_{W,B}$	-	-	1)

Anzahl der ausgewerteten Versuche : 128
Anzahl der optimierten Parameter : 9
Standardabweichung : 25 %

Tab. 4.2a

Katalysator HA-HPV in der Wirtschschicht vorgealtert

Modell LH2

Parameter	Schätzwert	Individuelle Vertrauensbereiche Abweichung vom Schätzwert in %	
		U.G.	O.G.
A_{+1}	-194E-5	- 3.1	+ 3.1
E_{+1}	-764E+4	- 0.3	+ 0.4
A_{-1}	-128E-3	- 4.7	+ 4.7
E_{-1}	-103E+5	-	3)
A_2	-105E+3	- 4.8	+ 3.8
E_2	-132E+5	0.0	+ 0.3
A_3	-636E+0	?	2)
E_3	-179E+5	?	2)
$K_{A,S}$	-173E-2	- 2.3	+ 4.0
$K_{W,S}$	-169E-3	-23.7	+30.2
$K_{E,S}$	-	-	1)
$K_{A,B}$	-294E-3	- 6.8	+ 8.5
$K_{W,B}$	-	-	1)

Anzahl der ausgewerteten Versuche : 40
Anzahl der optimierten Parameter : 10
Standardabweichung : 12.3 %

Tab. 4.2b

- 1) Parameter wurde weggelassen, da Vertrauensbereich 0 mit einschließt
- 2) Vertrauensbereiche konnten aufgrund numerischer Schwierigkeiten nicht berechnet werden
- 3) $E_{-1} = E_{+1} + \Delta H$, d.h. E_{-1} ist kein unabhängiger Parameter

Katalysator HA-HPV in der Wirbelteicht vorgeleitet

Modell LH		Individuelle Vertrauensbereiche Abweichung vom Schätzwert in %	
Parameter	Schätzwert	U.G.	O.G.
A_{+1}	.195E-5	- 5.6	+ 4.6
E_{+1}	.745E+4	- 0.3	+ 0.7
A_{-1}	.127E-3	-10.2	+ 6.3
E_{-1}	.101E+5	-	- 3)
A_2	.588E+2	- 6.6	+ 6.8
E_2	.132E+5	- 0.2	+ 0.3
A_3	.421E+4	?	?
E_3	.179E+5	?	?
K_A	.923E-3	- 3.0	+ 3.9
K_W	.776E-4	-37.1	+41.7
K_E	-	-	- 1)

Anzahl der ausgewerteten Versuche: 40

Anzahl der optimierten Parameter: 9

Standardabweichung: 12.8 %

Tab. 4.3b

Katalysator HA-HPV im Festbett vorgeleitet

Modell LH		Individuelle Vertrauensbereiche Abweichung vom Schätzwert in %	
Parameter	Schätzwert	U.G.	O.G.
A_{+1}	.447E-6	- 4.6	+ 4.6
E_{+1}	.232E+4	- 0.3	+ 0.7
A_{-1}	.679E-5	-10.2	+ 6.3
E_{-1}	.632E+4	-	- 3)
A_2	.375E+6	- 6.6	+ 6.8
E_2	.159E+5	- 0.2	+ 0.3
A_3	.338E+8	?	?
E_3	.174E+5	?	?
K_A	.256E-1	- 3.0	+ 3.9
K_W	.180E-1	-37.1	+41.7
K_E	.207E-1	-	- 1)

Anzahl der ausgewerteten Versuche: 59

Anzahl der optimierten Parameter: 11

Standardabweichung: 27.4 %

Tab. 4.3a

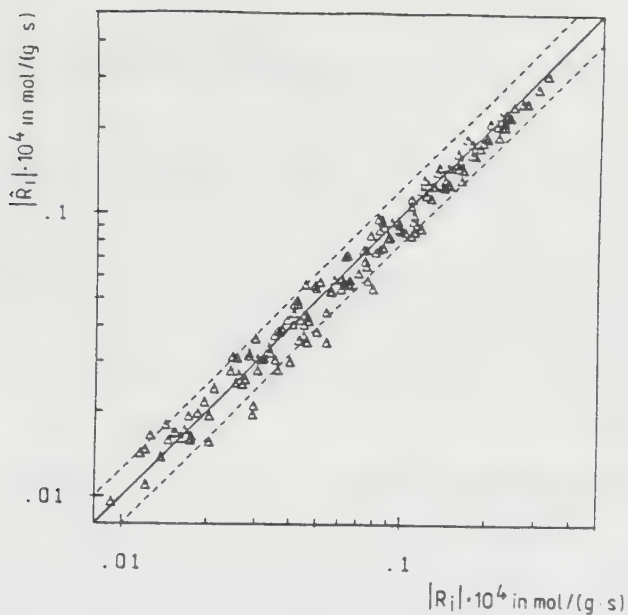


Abb. 4.5 Vergleich der mit Modell LH berechneten Stoffänderungsgeschwindigkeiten mit den gemessenen Stoffänderungsgeschwindigkeiten.

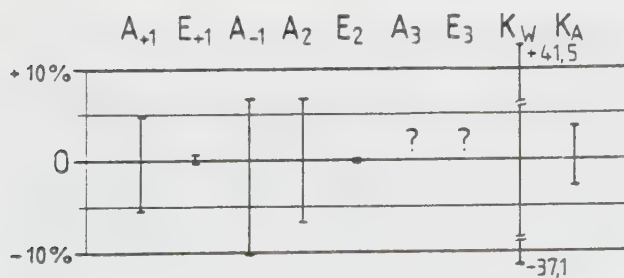


Abb. 4.6 Konturgetreue individuelle Vertrauensbereiche der Parameter des Modells LH

4.3. Extrapolation der Parameterschätzwerte auf Wirbelschichtbedingungen

Wie in Abb. 4.4b und Abb. 4.4c zu erkennen ist, verändert sich auch der in der Wirbelschicht vorbehandelte Katalysator HA-HPV bei Einsatz im Festbett bezüglich seiner Aktivität bzw. Selektivität mit der Zeit. Selbst wenn die Versuche innerhalb weniger Stunden jeweils an neuen Katalysatorchargen durchgeführt werden, liegt im Mittel eine andere Aktivität bzw. Selektivität als in der Wirbelschicht bzw. zum Zeitpunkt $t=0$ im Festbett vor. Die Änderung der Aktivität bzw. Selektivität ist nicht allzu groß, daher erscheint folgende Vorgehensweise zur Extrapolation der bekannten Parameterwerte gerechtfertigt.

- 1.) Als Grundlage werden die Parameter des Modells LH eingesetzt, die für die Versuche zwischen $t=0$ und $t=4h$ (s. Abb. 4.4b, c) ermittelt wurden.
- 2.) Es werden die Stoßfaktoren $\overline{A_{+1}(0)}$, $\overline{A_{-1}(0)}$ und $\overline{A_2(0)}$ für in der Wirbelschicht vorbehandelten Katalysator in gleicher Weise bestimmt, wie dies für frischen Katalysator in Kap. 4.1. beschrieben wurde.

Die erhaltenen Werte sind in Tab. 8.2 zusammengefaßt.

4.4. Beurteilung der Eignung der Versuchspunkte zur Modellunterscheidung

Vergleicht man die Genauigkeit, mit der die unterschiedlichen Modelle an die Versuchsergebnisse einer Serie angepaßt werden können, stellt man keine signifikanten Unterschiede fest. Es ist aber anzunehmen, daß in gewissen Bereichen der Einstellvariablen eine bessere Modellunterscheidung möglich ist. Hierfür ist die statistische Versuchsplanung zur Modellunterscheidung von Hilfe, beispielsweise wird von Buzzi-Ferraris und Forzatti [11] ein Kriterium vorgeschlagen, das es ermöglicht, zu entscheiden, welche Versuche in einem vorgegebenen Versuchsraum am meisten zur Modellunterscheidung beitragen werden. Dieses sogenannte T-Kriterium lautet

$$T_{ij} = \frac{(\hat{y}_i(\underline{x}) - \hat{y}_j(\underline{x}))^2}{2\sigma^2 + \sigma_i^2(\underline{x}) + \sigma_j^2(\underline{x})} \quad (4.4)$$

und besagt in Worten:

Ein Versuch mit den Einstellvariablen $\underline{x}$ trägt dann zur Modellunterscheidung bei, wenn der Unterschied zwischen den Modellantworten an der Stelle

$\bar{x}$ möglichst groß ist, dagegen die Vertrauensintervalle der Modellantwort und die zu erwartende Versuchsvarianz möglichst klein sind. Der kritische Wert für T_{ij} ist 1; ist T_{ij} größer als 1, trägt der Versuch zur Modellunterscheidung bei. Ein Programm zur Berechnung von T_{ij} für Versuche mit Mehrfachantworten wurde von Broucek /9/ entwickelt. Für die Berechnungen muß eine konstante Versuchsvarianz σ^2 vorgegeben werden. Es können daher nur Versuche, die bei der gleichen Temperatur durchgeführt wurden, ausgewertet werden, da nur dann die Versuchsantworten von gleicher Größenordnung sind. In Tab. 4.4 sind 8 durchgeführte Versuche zusammengestellt, für die das T-Kriterium zur Unterscheidung zwischen Modell POT und Modell LH berechnet wurde.

P_W	P_A	P_E	T	R_A	R_O	$T_{1,2}$
in Pa	in Pa	in Pa	in K	in mol/(gh)	in mol/(gh)	-
.527E4	.743E4	.174E4	.589E3	-.168E-1	.821E-2	.108E-1
.576E4	.704E4	.190E4	.588E3	-.186E-1	.972E-2	.277E-3
.386E4	.244E4	.774E3	.589E3	-.108E-1	.715E-2	.247E-1
.601E4	.816E4	.205E3	.589E3	-.217E-1	.110E-1	.388
.336E4	.198E4	.120E3	.588E3	-.897E-2	.738E-2	.192
.504E4	.564E4	.302E3	.590E3	-.158E-1	.966E-2	.384
.457E4	.182E4	.537E3	.589E3	-.985E-2	.749E-2	.156
.712E4	.631E4	.140E3	.588E3	-.156E-1	.860E-2	.217
Mittelwert				-.148E-1	.866E-2	
σ^2				3.2E-6	1.1E-6	(= 12% v. Mittelwert)

Tab. 4.4 Durchgeführte Versuche zur Modellunterscheidung

Man sieht sofort an den Werten von $T_{1,2}$, daß aufgrund dieser Versuche nicht zwischen Modell LH und Modell POT unterschieden werden kann.

Mit diesen Versuchen als Vorversuchsplan kann σ_i^2 und σ_j^2 berechnet werden. Die in Tab. 4.5 aufgeführten Versuchspunkte wurden dann daraufhin untersucht, ob sie zur Modellunterscheidung beitragen würden.

Die zu untersuchenden Versuchspunkte müssen als Netz über den Versuchsraum vorgegeben werden, da eine Globaloptimierung von $T_{1,2}$ nicht möglich ist.

P_W	P_A	P_E	T	$T_{1,2}$
in Pa	in Pa	in Pa	in K	-
.800E4	.200E5	.200E4	.589E3	.102E2
.800E4	.400E5	.100E4	"	.501E2
.100E4	.100E4	.100E3	"	.527E-1
.100E4	.500E3	.100E3	"	.794
.400E4	.500E4	.400E4	"	.143
.400E4	.500E4	.100E5	"	.427E1
.400E4	.500E4	.200E5	"	.730E2
.400E4	.500E4	.400E5	"	.151E3

Tab. 4.5 'Durchzuführende Versuche zur Modellunterscheidung

Man erkennt, daß Versuche mit hohem Äthanol oder hohem Ätherpartialdruck zur Modellunterscheidung beitragen würden. Eine weitere einfache Möglichkeit dafür ist, die zu erwartenden Modellantworten graphisch aufzutragen. Abb. 4.7 verdeutlicht diese Vorgehensweise. Auch aus Abb. 4.7 erkennt man, daß Versuche mit hohem Äthanolpartialdruck zur Modellunterscheidung beitragen könnten. Bisher wurden diese Versuche noch nicht durchgeführt, da unter solchen Bedingungen der Äthanolverbrauch in der Wirbelschicht zu groß wäre und somit kein Bedarf besteht, in diesem Variablenbereich die Kinetik zu beschreiben.

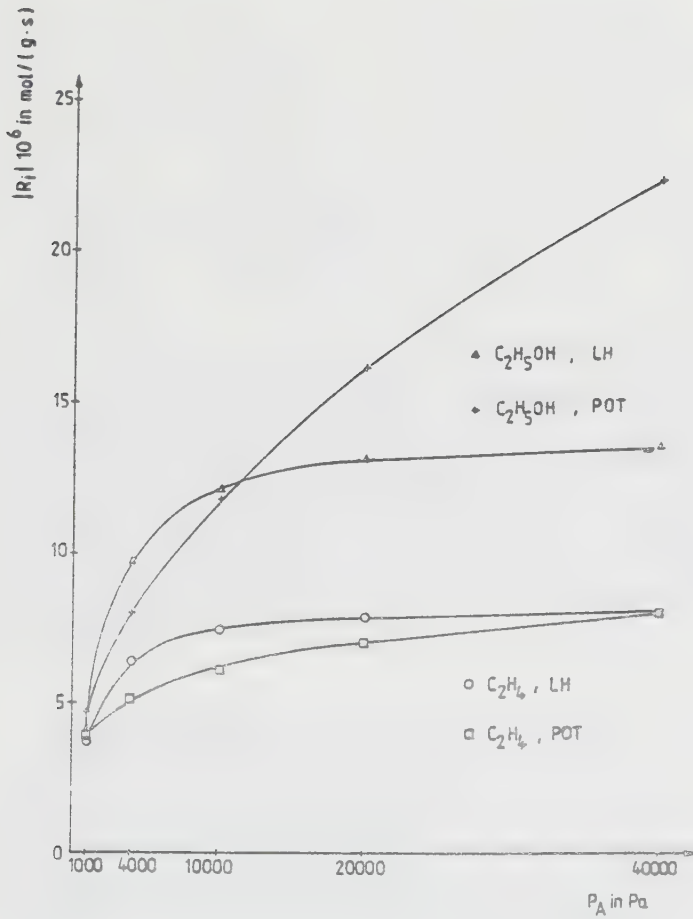


Abb. 4.7 Graphischer Vergleich der mit Modell LH bzw. mit Modell POT zu erwartenden Stoffänderungsgeschwindigkeiten

5. UNTERSUCHUNG DER ADSORPTION VON WASSER UND ÄTHANOL AM KATALYSATOR

HA-HPV

Da es sich bei der Äthanoldehydratisierung um eine heterogen katalytische Reaktion handelt, müssen die reagierenden Spezies, zumindest Äthanol als Edukt, an der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden. Aus der Literatur ist bekannt /30/, daß Wasser an Silica-Alumina-Katalysatoren ebenfalls gut adsorbiert wird. Dabei werden $\text{Al}^{\text{O}}\text{-Al}$ -Zentren in Al^{OH} -Zentren umgewandelt. Da beide Zentren am Reaktionsablauf beteiligt sein können, sollte das Sorptionsverhalten von Wasser besonders genau untersucht werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Dauer des Sorptionsvorganges. Man kann anhand entsprechender Kriterien abschätzen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Film- und Porendiffusion limitiert wird (s. A7). Die ständige Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphasekonzentration und Oberflächenkonzentration der einzelnen Spezies, die aufgrund der Bewegung der Katalysatorteilchen in der Wirbelschicht notwendig ist, wenn in der Suspensionsphase verteilte Parameter vorliegen, kann trotzdem behindert sein. Es könnte entweder durch die Freisetzung von adsorbierten Spezies eine Rückvermischung erfolgen, oder die Annahme, daß das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche eingestellt ist (eine Voraussetzung bei der Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen, s. A1) könnte falsch sein.

5.1. Modell für die Katalysatorporen und den Adsorptionsvorgang

Um den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung der Gaskonzentration in den Poren und auf der Katalysatoroberfläche der Poren nach einer sprungförmigen Änderung der Konzentration in der die Katalysatorpartikel umgebenden Gasphase zu berechnen, muß für den Katalysator und für den Sorptionsvorgang eine Modellvorstellung entwickelt werden. Als Porenmodell wurde für den Katalysator eine Platte mit unendlicher Ausdehnung mit Dicke d_K und zylindrischen Poren mit Porenradius r_p angesetzt. Die Katalysatordaten zeigt Tab. 5.1.

S_{BET}	=	570	m^2/g	S_{BET}	=	270	m^2/g
$\bar{d}_K$	=	60	μ	$\bar{d}_K$	=	800	μ
ρ_s	=	0.65	g/cm^3	ρ_s	=	0.88	g/cm^3
ρ	=	2.35	g/cm^3	ρ	=	2.77	g/cm^3
V_p	=	1.12	cm^3/g	V_p	=	0.77	cm^3/g

Tab. 5.1a Katalysatordaten
für HA-HPV

Tab. 5.1b Katalysatordaten für
HA 100-5P

Unter der Annahme einer unimodalen Porenradienverteilung errechnet sich der mittlere Porenradius für Katalysator HA-HPV zu:

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_{\text{BET}}} \cdot \left(= \frac{2.24 \text{ cm}^3/\text{g}}{570 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}} = 40 \text{ \AA} \right) \quad (5.1)$$

Wie man anhand der aus den BET-Isothermen errechneten Porenoberflächen- und Porenvolumenverteilungskurven erkennt (s. Anhang A6), liegt bereits bei $\bar{r}_p = 5 \text{ \AA}$ ein Maximum in der Mikroporenverteilung vor, d.h. die Annahme einer unimodalen Verteilung trifft bei HA-HPV nicht zu. Im weiteren wird daher mit $\bar{r}_p = 5 \text{ \AA}$ gerechnet. In den Mikroporen mit $r_p < 5 \text{ \AA}$ liegen bereits ca. 50% der Katalysatoroberfläche.

Die Ableitung der Modellgleichungen des Sorptionsvorganges erfolgt entsprechend Abb. 5.1

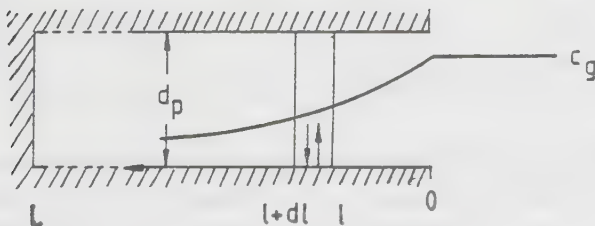


Abb. 5.1 Bilanzierung des Sorptionsvorganges in einer Katalysatorpore.

Dabei werden folgende Annahmen berücksichtigt:

1.) In der Pore laufen folgende Reaktionen ab:

$$a) \text{ Adsorption : } r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \cdot c_{\text{zf}} \cdot c_g \quad (5.2)$$

$$b) \text{ Desorption : } r_{\text{des}} = k_{\text{des}} \cdot c_{\text{zb}} \quad (5.3)$$

2.) Der Stofftransport in der Pore erfolgt durch Diffusion, charakterisiert durch D_{eff} .

3.) Die Konzentration am Eingang der Pore ist konstant (für $t > 0$).

4.) Es wird nicht zwischen den verschiedenen Zentren unterschieden.

Damit ergeben sich als Bilanzgleichungen:

$$\begin{array}{llll} c_{\text{zf}} & + & c_{\text{zb}} & = & c_{\text{zo}} & (5.4) \\ \text{freie Z.} & & \text{belegte Z.} & = & \text{alle Zentren} & \text{Zentrenbilanz} \end{array}$$

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} dV = (D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_g}{\partial l^2}) dV + (k_{\text{des}} c_{\text{zb}} - k_{\text{ads}} c_{\text{zf}} c_g) dA \quad (5.5)$$

Gasphasenbilanz

$$\frac{\partial c_{\text{zb}}}{\partial t} dA = - (k_{\text{des}} c_{\text{zb}} - k_{\text{ads}} c_{\text{zf}} c_g) dA \quad (5.6)$$

Oberflächenbilanz

Die Randbedingungen sind:

$$c_g = c_{g0} \quad \text{für} \quad l=0 \quad (5.7)$$

$$c_g = c_{g, \text{glw.}} \quad " \quad l>0 \quad (5.8)$$

$$c_{\text{zb}} = c_{\text{zb, glw.}} \quad " \quad l=0 \quad (5.9)$$

$$c_{\text{zb}} = c_{\text{zb, glw.}} \quad " \quad l>0 \quad (5.10)$$

$$c_g = c_{g1} \quad " \quad l=0 \quad (5.11)$$

Bei den Gleichungen (5.5) und (5.6) handelt es sich um parabolische partielle Differentialgleichungen und ein Anfangswert- (5.7)-(5.10) Randwertproblem (5.11). Die Lösung wird erschwert durch den Sprung im vorgegebenen Anfangskonzentrationsprofil. Die partiellen Differentialgleichungen können mit dem Programm (SLIP5) aus dem Programmpaket SLDGL der Universität Karlsruhe /58/ zusammen mit den angegebenen Randbedingungen gelöst werden. Um numerische Probleme bei der Integration zu ver-

meiden, müssen die Gleichungen (5.5)-(5.11) so normiert werden, daß die Integrationsbereiche jeweils in der Größenordnung von 0 - 1 liegen. In Tab. 5.2 sind die Transformationen für die einzelnen Variablen zusammengestellt.

Variable	Hintransformation	Rücktransformation
t	$\tau = t/T$	$t = \tau \cdot T$
l	$\hat{l} = l/L$	$l = \hat{l} \cdot L$
c_g	$\hat{c}_g = c_g \left(\frac{L}{c_{zo}} \right)$	$c_g = \hat{c}_g / \left(\frac{L}{c_{zo}} \right)$
c_{zb}	$\hat{c}_{zb} = c_{zb} / \hat{c}_{zo}$	$c_{zb} = \hat{c}_{zb} \cdot c_{zo}$

Tab. 5.2 Transformationen für die Variablen der part.Diff.-gleichungen
T: Zeitintervall der Integration
L: Länge der Pore

Setzt man die Transformationen und Gleichung (5.4) in (5.5) und (5.6) ein, so erhält man:

$$0 = - \frac{\partial \hat{c}_g}{\partial \tau} + (D_{\text{eff}} \frac{T}{L^2}) \frac{\partial^2 \hat{c}_g}{\partial \hat{l}^2} + (k_{\text{des}} \frac{4L}{d_p} T) \hat{c}_{zb} - (k_{\text{des}} \frac{K_d^4}{d_p} T c_{zo}) (1 - \hat{c}_{zb}) \hat{c}_g \quad (5.12)$$

$$0 = \frac{\partial \hat{c}_{zb}}{\partial \tau} + (k_{\text{des}} T) \hat{c}_{zb} - (k_{\text{des}} K \frac{T}{L} c_{zo}) (1 - \hat{c}_{zb}) \hat{c}_g \quad (5.13)$$

$$\text{wobei } K = \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{ads}}} \quad (5.14)$$

In gleicher Weise müssen die Randbedingungen umgerechnet werden.

Im Programm SLIP5 werden als Bezeichnungen für die Variablen verwendet:

$$\begin{aligned} U1 &= \hat{c}_g \\ U2 &= \hat{c}_{zb} \\ T &= \tau \\ X &= \hat{l} \end{aligned}$$

zusätzlich bedeuten:

tiefgestelltes T : 1. Ableitung nach T
" X : 1. " " X
" XX : 2. " " X

Gleichung (5.12) und (5.13) lauten damit:

$$F1 = -U1_T + k1U1_{XX} + k2U2 - k3(k4-U2)U1 \quad (5.15)$$

$$F2 = U2_T + k5U2 - k6(k4-U2)U1 \quad (5.16)$$

Die Bedeutung von $k1 - k6$ ergibt sich durch Vergleich von (5.15) mit (5.12) bzw. (5.16) mit (5.13) .

5.2. Experimentelle Untersuchung der Adsorption von Wasser

Das Sorptionsverhalten des Katalysators gegenüber Wasser wurde mit einer Thermowaage untersucht (zum Sorptionsverhalten des Katalysators gegenüber Äthanol, s. Kap. 5.7:).

Bei den Messungen wurde variiert:

- 1.) Der Partialdruck von Wasser bei der Adsorption von 800 Pa bis 2700 Pa bei einer Adsorptionstemperatur von 30°C und 60°C zur Bestimmung der Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Wasserpartialdruck (Abb. 5.3)
- 2.) Die Adsorptionstemperatur (30°C, 60°C, 100°C, 150°C, 200°C, 300°C und 400°C) bei einem Wasserpartialdruck von 1260 Pa zur Bestimmung der Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Adsorptionstemperatur (Abb. 5.4) .
- 3.) Die Aufheizrate (5K/min, 10K/min, 50K/min, 100K/min) zur Bestimmung der Abhängigkeit der Lage des Desorptionsgeschwindigkeitsmaximums von dieser Variablen (Abb. 5.5 und Abb. 5.6) .

Zur Untersuchung des Einflusses dieser Messungen auf den Katalysator wurden Wiederholmessungen unter stets gleichen Bedingungen an derselben Probe durchgeführt (Abb. 5.7). Die allgemeine Vorgehensweise bei der Durchführung einer Messung zeigt Abb. 5.2 .

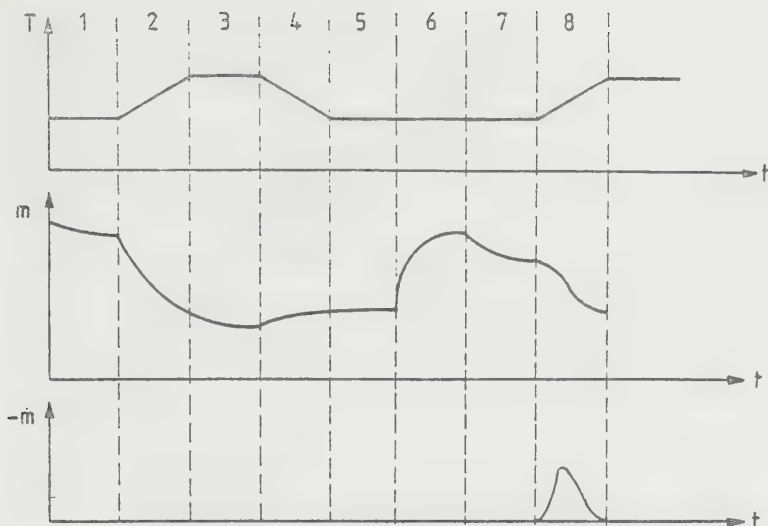


Abb. 5.2 Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei den Sorptionsversuchen an der Thermowaage

- 1 : Spülen mit He bei Umgebungstemp.
- 2 : " " " und Aufheizen
- 3 : " " " bei hoher Temp.(450°C), bis Gewichtskonstanz
- 4 : " " " und Abkühlen auf Adsorptionstemperatur
- 5 : " " " bei Adsorptionstemperatur, bis Gewichtskonstanz
- 6 : " " " und Wasser bei " "
- 7 : " " " bei Adsorptionstemperatur, "
- 8 : " " " und Aufheizen

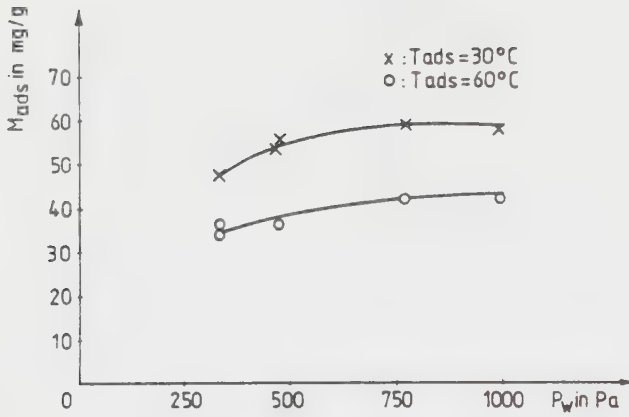


Abb. 5.3 Variation des Wasserpartialdruckes

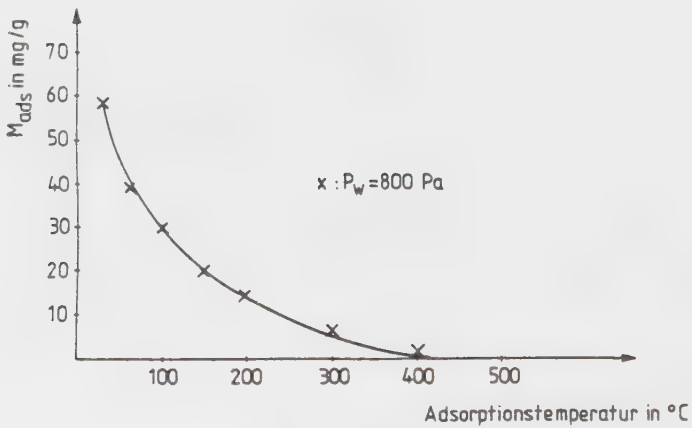


Abb. 5.4 Variation der Adsorptionstemperatur

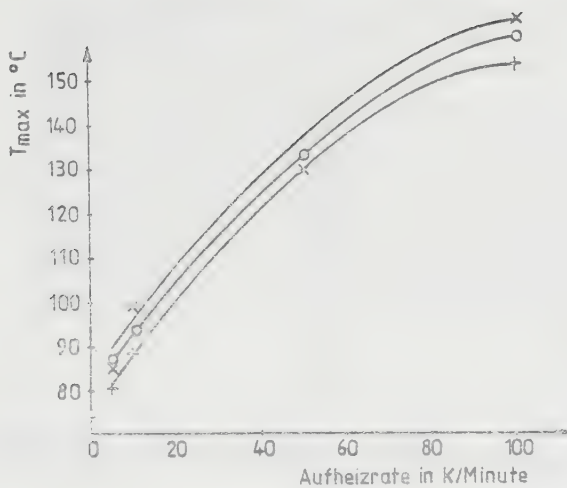


Abb. 5.5
Lage des
Desorptions-
maximums

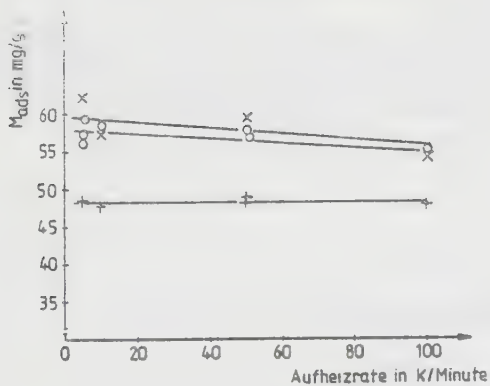


Abb. 5.6
Adsorbierte
Menge

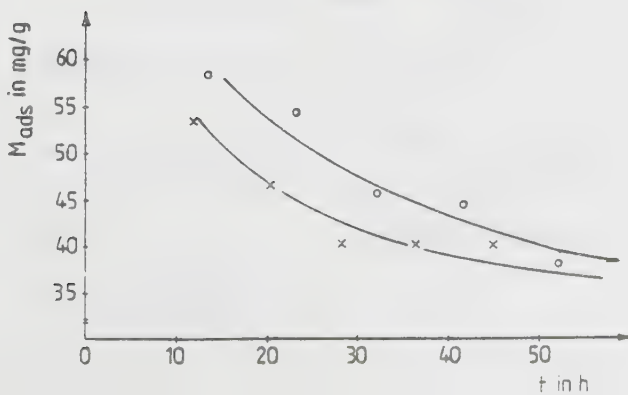


Abb. 5.7
Wiederhol-
messungen

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß es sich bei den in Abb. 5.3 - Abb. 5.6 dargestellten Versuchen jeweils um den ersten Versuch mit einer frischen Katalysatorprobe handelt. Wenn man an der Lage des Desorptionsmaximums interessiert ist, darf die Heizrate nicht zu hoch gewählt werden. Die Abhängigkeit der adsorbierten Wassermenge vom Wasserpartialdruck ist gering im Vergleich zur Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur. Durch die Behandlung bei einer Messung verändert sich die Katalysatorprobe, bei weiteren Messungen unter gleichen Bedingungen wird deutlich weniger Wasser adsorbiert, bis nach ca. 5-10 Meßzyklen ein konstantes Niveau erreicht wird.

5.3. Berechnung des Sorptionsverhaltens von Wasser am Katalysator HA-HPV

Mit dem in Kap. 5.1. aufgestellten Modell soll nun ein typischer Versuch an der Thermowaage simuliert werden. Dazu werden noch Daten für diese Versuchseinstellung benötigt:

1.) Desorptionsgeschwindigkeitskonstante

Die tatsächliche Desorption verläuft sehr schnell - im Sekundenbereich - /30/, daher erscheint als Annahme sinnvoll:

Halbwertszeit der Desorption : 1 s

$$k_{\text{des}} = \frac{1}{\ln 2} \text{ s}^{-1} = 0.69 \text{ s}^{-1}$$

2.) Konzentration in der Gasphase:

$$c_{\text{gl}} = \frac{1070 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 303 \text{ K}} = 0.42 \text{ mol/m}^3$$

3.) Gesamtkonzentration an Zentren

Adsorbiert werden bei 1070 Pa Wasserpartialdruck und 303 K

72 mg/g = 4 mmol/g.

Annahme : Die Hälfte aller $\text{Al}^{+0} \sim \text{Al}$ - Zentren ist hydratisiert:

Die Oberfläche beträgt $570 \text{ m}^2/\text{g}$:

$$c_{\text{zo}} = \frac{8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}}{570 \text{ m}^2/\text{g}} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2$$

4.) Sorptionsgleichgewichtskonstante:

$$k_{\text{des}} \cdot \frac{c_{\text{zo}}}{2} = k_{\text{ads}} \cdot \frac{c_{\text{zo}}}{2} \cdot c_{\text{gl}}$$

$$\longrightarrow K = 2.38 \text{ m}^3/\text{mol}$$

Die durch Auswertung des Meßschriebes erhaltenen Werte sind in Tab. 5.3 aufgeführt.

t in min	n_{ads} in SKT	$n_{\text{ads}}/n_{\text{ads},\infty}$
2	0.35	0.130
4	0.70	0.259
6	1.05	0.389
8	1.35	0.500
10	1.55	0.534
12	1.80	0.667
14	1.90	0.704
16	2.00	0.741
20	2.20	0.815
30	2.35	0.870
	2.70	1.000

Tab. 5.3 Meßwerte an der Thermowaage für den simulierten Versuch

Mit dem Programm SLIP5 wurde nun für verschiedene Zeiten der Konzentrationsverlauf in der Gasphase der Poren sowie auf der Katalysatoroberfläche berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigen die Abb. 5.8 und Abb. 5.9

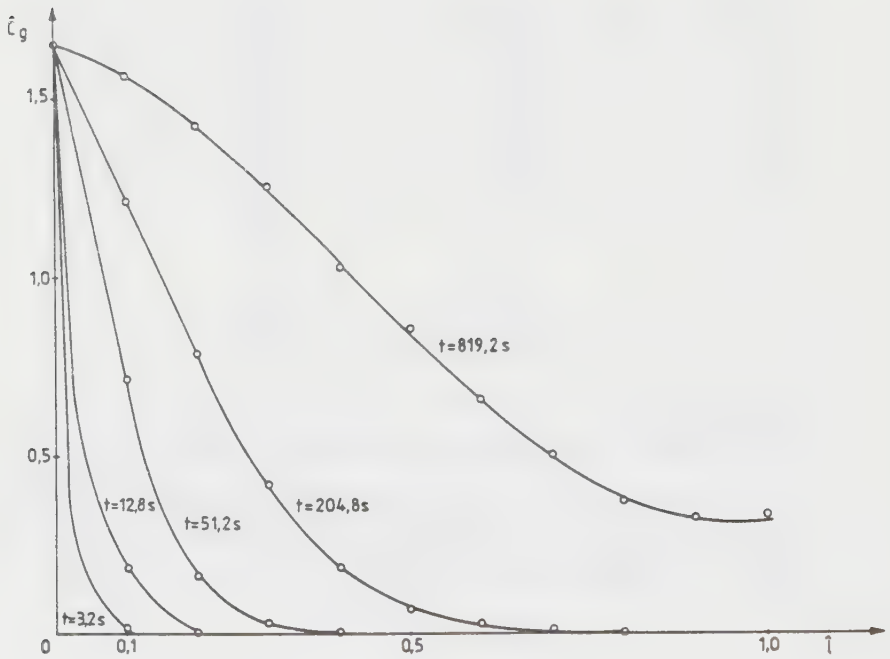


Abb. 5.8 Konzentrationsverlauf in einer Katalysatorpore in der Gasphase

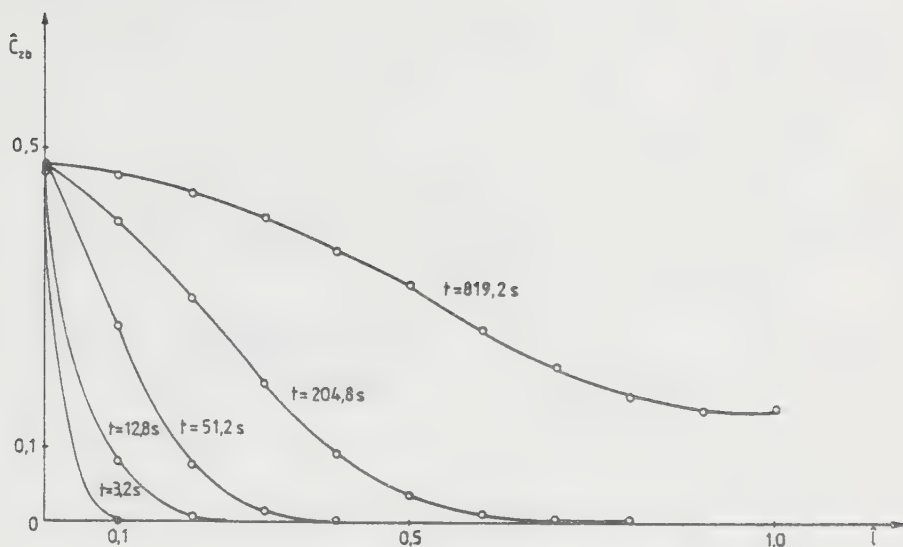


Abb. 5.9 Konzentrationsverlauf in einer Katalysatorpore auf der Katalysatoroberfläche.

Durch graphische Integration der Oberflächenkonzentrationskurve erhält man die zur Zeit t (t = Parameter der Konzentrationskurve) adsorbierte Menge $n_{\text{ads}}(t)$, für $t \rightarrow \infty$ $n_{\text{ads},\infty}$. In Abb. 5.10 sind die berechneten Werte $n_{\text{ads}}(t)/n_{\text{ads},\infty}$ sowie die gemessenen Werte $n_{\text{ads}}(t)/n_{\text{ads},\infty}$ aufgetragen.

Vergleicht man die beiden Kurven, so stellt man eine erstaunlich gute Übereinstimmung fest. Die geringere Anfangssteigung der gemessenen Kurve liegt wahrscheinlich an der Limitierung der Adsorptionsgeschwindigkeit durch die mit dem Trägergasstrom antransportierte begrenzte Wassermenge während der ersten Minuten. Die Abweichungen bei $t > 10$ Minuten kommen durch die, die Realität nicht genau beschreibenden, Modellannahmen (z.B. keine Porenradienverteilung) zustande.

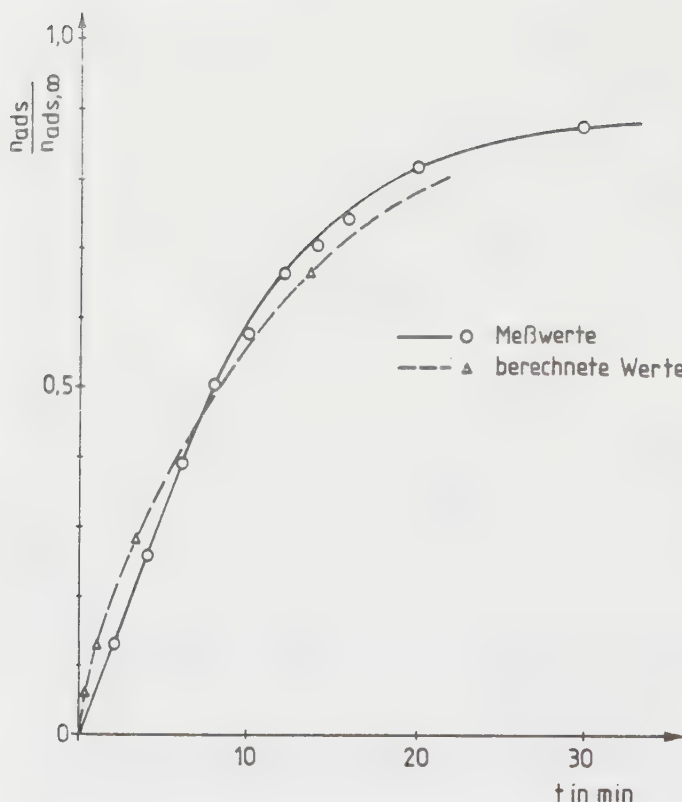
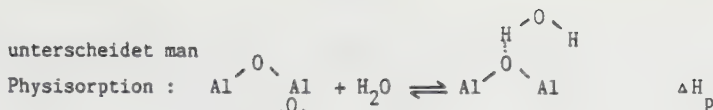


Abb. 5.10 Simulation eines Versuchs an der Thermowaage
- Vergleich zwischen Rechnung und Experiment -

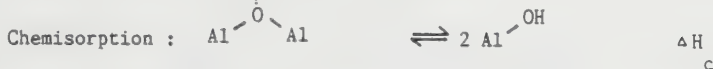
5.4. Modell für das Gleichgewicht von Al^{+O} - Al - mit Al^{OH} -Zentren

Das für die Äthanoldehydratisierung aufgestellte Modell LH2 beinhaltet die Annahme, daß sowohl saure als auch basische Zentren (s.Kap. 2.) auf der Katalysatoroberfläche vorliegen und deren Zahl konstant ist. Im weiteren soll untersucht werden, welche Auswirkungen sich ergeben, wenn man die realistische Annahme trifft, daß zwischen diesen Zentren ein von Temperatur und Wasserpartialdruck in der Gasphase abhängiges Gleichgewicht vorliegt.

Dabei unterscheidet man



und



Im allgemeinen ist $\Delta H_p \ll \Delta H_c$ und damit $H_{\text{ads.}} = \Delta H_p + \Delta H_c \approx \Delta H_c$.

Nimmt man an, daß das Physisorptionsgleichgewicht eingestellt ist /30/, so folgt für die Chemisorptionsgeschwindigkeit von H_2O an B :

$$\frac{dc_B}{dt} = k_+(c_B)p_W - k_-(c_S)^2 \quad (5.17)$$

Die Gesamtkonzentration c_0 aller Zentren wird definiert durch:

$$c_0 = \frac{1}{2} c_S + c_B = \text{const.} \quad (5.18)$$

c_S : Zahl der $\text{Al}-\text{OH}$ - Zentren pro m^2 Oberfläche

c_B : " " $\text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Al}$ " " "

Dann ist

$$\psi_S = \frac{1}{2} c_S / c_0 \quad (5.19)$$

der Anteil der sauren Zentren und

$$\psi_B = c_B / c_0 \quad (5.20)$$

der Anteil der basischen Zentren.

Die Lösung von Gleichung (5.17) wird im Anhang A8 dargestellt. Um die in Gleichung (A8.6) auftretenden Parameter zu bestimmen, werden die in Kap. 5.2. beschriebenen Versuche quantitativ ausgewertet. In Tab. 5.4 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

$p_w \cdot 10^{-2}$ in Pa	T in K	n_{ads} in mg/g	$(c_S - c_S^*) \cdot 10^6$ in mol/m ²
8.07	303	58.5	14.44
8.07	333	39.1	9.66
8.07	373	29.7	7.34
8.07	423	19.9	4.92
8.07	473	14.6	3.60
8.07	573	6.3	1.50
8.07	673	2.0	0.50
3.44	303	47.7	11.76
4.89	303	55.6	13.72
4.84	303	53.2	13.14
10.30	303	57.3	14.14
3.49	303	35.8	8.84
3.49	333	35.4	8.74
4.89	333	36.0	8.88
10.30	333	41.8	10.32

Tab. 5.4 : Versuchsergebnisse der Adsorptionsmessungen von Wasser
am frischen Katalysator HA-HPV

c_S^* ist die Restkonzentration an Al^{OH} bei 723 K .

5.5. Bestimmung der Modellparameter zu 5.4.

Die Bestimmung der Modellparameter erfolgt durch nichtlineare Regression nach dem Marquardtverfahren [45] .

Die Modellfunktion f für $c_S - c_S^*$ ist :

$$f = \frac{1}{2} \left(-\left(\frac{1}{2} K_S \exp(-\Delta E/RT) p_w\right) + \sqrt{\left(\frac{1}{2} K_S \exp(-\Delta E/RT) \cdot p_w\right)^2 + 8 c_o \left(\frac{1}{2} K_S \exp(-\Delta E/RT) \cdot p_w\right)} \right) - c_S^* \quad (5.21)$$

Die Ergebnisse der Parameteranpassung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

K_S	=	.250 E-6	mol/(Pa·m ²)
$\Delta E/R$	=	-.325 E-4	K
c_o	=	.901 E-5	mol/m ²
c_S^*	=	.653 E-6	mol/m ²

Tab. 5.5 Parameterschätzwerte für das Zentrengleichgewicht am frischen Katalysator HA-HPV

Vergleicht man die ermittelten Parameter mit den für die Simulationsrechnungen eingesetzten (s. Kap. 5.3), so stellt man eine brauchbare Übereinstimmung fest.

5.6. Einbeziehung der Ergebnisse in ein kinetisches Modell

Im vorhergehenden Kapitel wurden die Parameter einer Modellgleichung für c_S bestimmt. Bei der Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für Modell LH2 (s. Anhang A1) werden die Belegungsgrade der sauren Zentren θ_{iS} bzw. der basischen Zentren θ_{iB} mit dem Spezies i und der Anteil der jeweiligen freien Zentren θ_S bzw. θ_B benötigt. Bei der Formulierung von Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen als Funktion der Belegungsgrade wird implizit vorausgesetzt, daß diese sich auf eine konstante Größe beziehen. Dies ist für

$$\theta_{iS} = \frac{c_{iS}}{c_S} \quad \text{bzw.} \quad \theta_{iB} = \frac{c_{iB}}{c_B} \quad (5.22)$$

nicht der Fall, jedoch für

$$\theta'_{iS} = \frac{c_{iS}}{c_o} \quad \text{bzw.} \quad \theta'_{iB} = \frac{c_{iB}}{c_o} \quad (5.23)$$

Als Zusammenhang zwischen (5.22) und (5.23) ergibt sich unter Berücksichtigung von (5.19) und (5.20) :

$$\theta'_{iS} = 2\varphi_S \theta_{iS} \quad (5.24)$$

$$\theta'_{iB} = (1-\varphi_S) \theta_{iB} \quad (5.25)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen sind daher als Funktion der $\theta'_{iS}(\theta'_{iB})$ zu formulieren. Die $\theta'_{iS}(\theta'_{iB})$ müssen dann noch durch (5.24) und (5.25) substituiert werden, da die Sorptionsgleichgewichtskonstanten bzw. der Langmuir'sche Ansatz nur für die $\theta_{iS}(\theta_{iB})$ gelten. Im Anhang A8 ist dies für Modell LH2 durchgerechnet.

5.7. Experimentelle Untersuchung der Adsorption von Äthanol am frischen und vorbehandelten Katalysator HA-HPV

Die experimentelle Vorgehensweise entspricht derjenigen bei der Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Wasser (Kap. 5.2.) . Die Adsorption muß in diesem Fall bei so tiefen Temperaturen durchgeführt werden, daß Äthanol noch nicht in merklichem Umfang reagiert, - es wurden Messungen bei einer Adsorptionstemperatur von 30°C und 60°C durchgeführt. Tab. 5.5 zeigt die dabei erhaltenen Ergebnisse.

frischer Katalysator HA-HPV				
T	in K	303	303	333
p _A	in Pa	930	2200	2200
m _{ads}	in mg/g	80.8	100.6	69.7
n _{ads}	in mol/m ²	3.9·10 ⁻⁶	4.9·10 ⁻⁶	3.4·10 ⁻⁶
in der Wirbelschicht vorbehandelter Katalysator HA-HPV				
T	in K	303	333	
p _A	in Pa	2200	2200	
m _{ads}	in mg/g	75.9	50.5	
n _{ads}	in mol/m ²	3.7·10 ⁻⁶	2.4·10 ⁻⁶	

Tab. 5.5 Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit Äthanol am frischen und vorbehandelten Wirbelschichtkontakt

Man erkennt an den Meßwerten, daß auch Äthanol in beträchtlichem Umfang adsorbiert wird. Die Dauer des Adsorptionsvorganges liegt bei Äthanol in derselben Größenordnung wie bei Wasser. Inwieweit dieses große Adsorptionsvermögen Auswirkungen auf ein Wirbelschichtmodell haben kann, wird in Kap. 5. diskutiert.

6. ÜBERBLICK ÜBER DIE MATHEMATISCHE MODELLIERUNG NIEDRIG EXPANDIERTER WIRBELSCHICHTEN

Von niedrig expandierten Wirbelschichten spricht man, wenn man eine deutliche Grenzfläche bzw. einen Dichteunterschied zwischen der Wirbelschicht und der darüber liegenden Freeboardzone feststellen kann.

Abb. 6.1 zeigt die Skizze eines Wirbelschichtreaktors für eine niedrig expandierte Wirbelschicht. Diese läßt sich in 3 Zonen einteilen:

- ① Die Bodenzone
- ② Die eigentliche Wirbelschichtzone
- ③ Die Freeboardzone

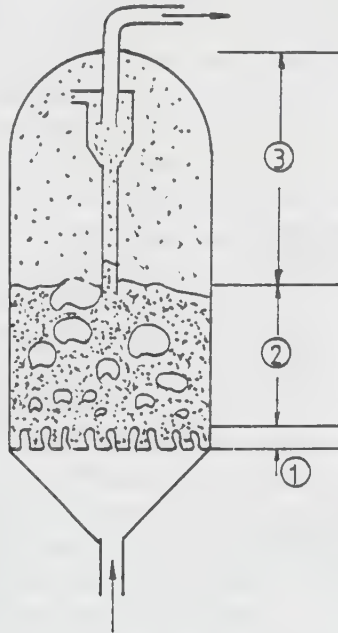


Abb. 6.1 Die verschiedenen Zonen einer Wirbelschicht

Um einen Wirbelschichtreaktor vollständig berechnen zu können, müssen alle 3 Zonen mit entsprechenden Modellen beschrieben werden.

Beispielsweise wurde der Einfluß von verschiedenen Gasverteilerkonstruktionen auf Stoffaustausch und Reaktionsverhalten in / 5 / untersucht und modelliert. Eine Modellierung des Freeboard erfordert zuerst eine Modellvorstellung über die Menge der beim Platzen der Gas-

blasen an der Oberfläche in den darüberliegenden Gasraum ausgeworfen Partikel und deren Verteilung. Im weiteren muß dann noch die Reaktion in dieser gleichmäßig verteilten sehr verdünnten Katalysatorsuspension modelliert werden. Ein Beispiel für die Modellierung einer Freeboardzone ist von Wen und Chen in /72,73/ veröffentlicht. Durch entsprechende apparative Vorkehrungen - Einbau einer porösen Platte als Gasverteilerboden - und geeignetes experimentelles Vorgehen - Probenahme möglichst knapp über der 'Oberfläche' der Wirbelschicht - läßt sich der Einfluß der Zone 1 und 3 ausschalten. Damit kann man die eigentliche Wirbelschicht separat experimentell untersuchen und die erhaltenen Werte mit denen vergleichen, die sich mit den verschiedenen Modellen für die Wirbelschicht vorausberechnen lassen.

Für Zone 2 wurde bis heute eine sehr große Zahl von Modellvorstellungen veröffentlicht. Sie unterscheiden sich im wesentlichen durch die Anzahl der Phasen (s. Abb. 6.2), die zur Beschreibung der Wirbelschicht herangezogen werden, durch die Art und Weise, wie eine Rückvermischung von Gas in der Dichte-Phase modelliert wird (s. Abb. 6.3) und durch die verschiedenen Ansätze für den Stoffaustausch zwischen den Phasen /28/.

Zu dem 2-Phasenmodell Abb. 6.2 gehören u.a. das May'sche Modell /46/ und das Modell von Werther /77/, das in seiner erweiterten Form noch eine Filmzone (F) in der Dichte-Phase (D) beinhaltet (6.2a). In diesen beiden Modellen wird keine Nettoströmung der Feststoffpartikel angenommen. Anders dagegen bei dem Modell von Fryer und Potter /29/, (s. Abb. 6.2b), die annehmen, daß die Blasen mit der Cloud-Phase Feststoff aufwärts transportieren und damit in der Dichte-Phase eine nach unten gerichtete Netto-Bewegung der Partikel zu beobachten ist. Ist diese Strömungsgeschwindigkeit größer als u_{mf} , so ist auch die Gasströmung abwärts gerichtet, wenn man annimmt, daß die Geschwindigkeit in der Gasphase u_{mf} ist (Abb. 6.3). Einen ausführlichen Vergleich dieser Modelle findet man in /44/. Wesentlich andere Modellvorstellungen entwickelten Kato und Wen /35/, die dann von Peters et al. /53/ ausgebaut wurden. Hier wird die Dichte-Phase modelliert durch eine Serie ideal durchmischter Rührkessel (Stufen). Die Höhe einer Stufe ergibt sich aus dem Blasendurchmesser. Bei Peters wird die Dichte-Phase aufgespalten in Cloud- und Emulsions-Phase, d.h. es handelt sich um ein 3-Phasen-Modell (6.2c), zusätzlich wird noch ein kompli-

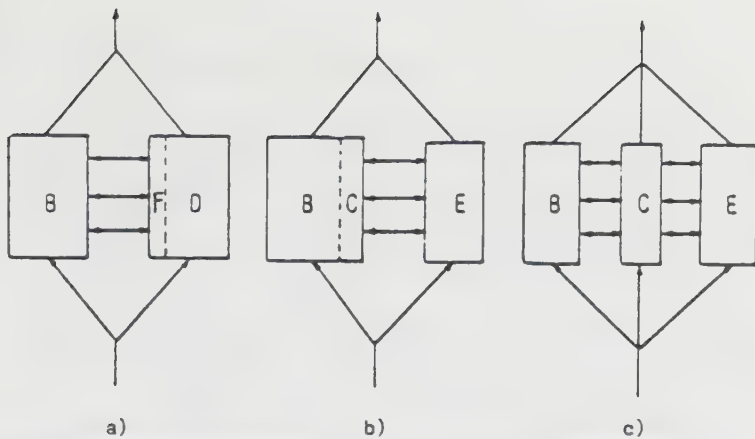


Abb. 6.2 Modellvorstellungen zur Aufteilung der Wirbelschicht in verschiedene Phasen

Plug flow

/49/152/



Dispersed plug flow

/46/



Stagnant

/41/



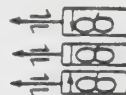
Well-mixed tanks
in series

/35/



Tanks in series with
net outflow and
flow reversal

/53/



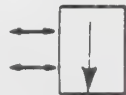
Perfect mixing

/4/49/



Downflow

/29/



Bubble-induced
turbulent fluctuations

/12/



Abb. 6.3 Modellvorstellungen zum Strömungsverhalten in der Dens-Phase

ziertes Strömungsverhalten in der Emulsionsphase angenommen. Auf weitere Modellvorstellungen soll nicht näher eingegangen werden, da oft die sich damit bei Modellrechnungen ergebenden Unterschiede nicht allzu groß sind (Rührkesselskaskade, - Strömungsrohr mit Axialdispersion). Wesentlich wird dagegen das simulierte Verhalten der Wirbelschicht durch die Ansätze für die Stofftransportparameter beeinflusst. Gerade unter wirtschaftlich interessanten Bedingungen, d.h. bei hohen Gasgeschwindigkeiten strömt der überwiegende Anteil des Gases in Form von Blasen durch die Wirbelschicht. Damit überhaupt eine Reaktion stattfinden kann, muß ein möglichst großer Anteil der Edukte in die DENSE-Phase und die Produkte zurück in die Bubble-Phase transportiert werden. Als Mechanismen für den Stoffaustausch werden diffusive Vorgänge /13/, Konvektion /47/, Diffusion und Konvektion /15/ und zusätzlich 'cloud shedding' diskutiert /64/.

6.1. Kurzdarstellung der grundlegenden Wirbelschichtmodelle

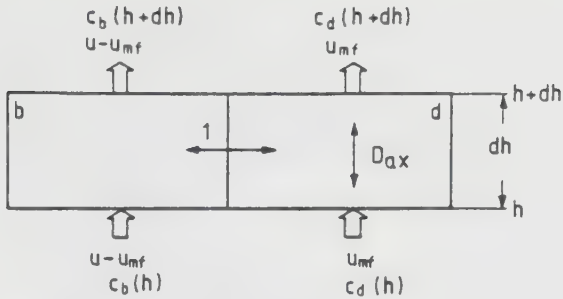
Die beiden bekanntesten Wirbelschichtmodelle sind das Modell von May /46/ und das Modell von Kunii und Levenspiel /41/, die im folgenden kurz dargestellt werden sollen.

Das Zweiphasen-Modell von May

Die Annahmen, die dem May'schen Modell zugrunde liegen, sind:

- 1.) Der Gasaustausch zwischen den Phasen wird durch einen höhenunabhängigen Stoffaustauschstrom αV beschrieben, wobei α der auf das Wirbelschichtvolumen bezogene Stoffaustauschkoeffizient ist.
- 2.) Die Gasblasen werden als feststofffrei angenommen und strömen in Plugflow.
- 3.) Der Blasengasvolumenstrom $\dot{V}_b$ und der Suspensionsgasvolumenstrom $\dot{V}_d$ sind konstant, wobei $\dot{V}_d = u_{mf} \cdot A_t$ ist.
- 4.) In der DENSE-Phase findet eine Rückvermischung von Feststoff und Gas statt, beschrieben durch den effektiven axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} .
- 5.) Die Reaktion ist erster Ordnung und läuft in der DENSE-Phase ab.

Die Bilanzierung erfolgt am differentiellen Volumenelement.



$$1: \propto (c_b - c_d)$$

Abb. 6.4 Das May'sche Modell

Dense-Phase

$$0 = -u_{mf} \frac{dc_d}{dh} + D_{ax} \epsilon_{mf} \frac{d^2 c_d}{dh^2} + \alpha (c_b - c_d) - (1 - \bar{\epsilon}_b) A_t \rho_m k' c_d \quad (6.1a)$$

Bubble-Phase

$$0 = -(u - u_{mf}) \frac{dc_b}{dh} - \alpha (c_b - c_d) \quad (6.1b)$$

Die Lösung der Gleichungen mit entsprechenden Randbedingungen findet man in /46/.

Durch Auswertung verschiedener Umsatzmessungen mit diesem Modell erhält man verschiedene Korrelationen für H_α , z.B. in /15/, wobei H_α die Höhe einer Stoffübergangseinheit ist.

$$H_\alpha = \left(\frac{u - u_{mf}}{\alpha} \right) \quad (6.2)$$

$$H_\alpha = 1.5 \cdot d_t^{0.42} \cdot H^{0.5} \quad \text{in m} \quad (6.3)$$

Das Blasen-Modell von Kunii und Levenspiel

Kunii und Levenspiel modellieren den Stoffaustausch zwischen Bubble- und Dense-Phase aufgrund theoretischer Überlegungen zum Umströmungsverhalten einer einzelnen Blase. In Abb. 6.5 ist eine Blase in einer Suspension dargestellt, wobei die einzelnen Transportkoeffizienten mit eingetragen sind.

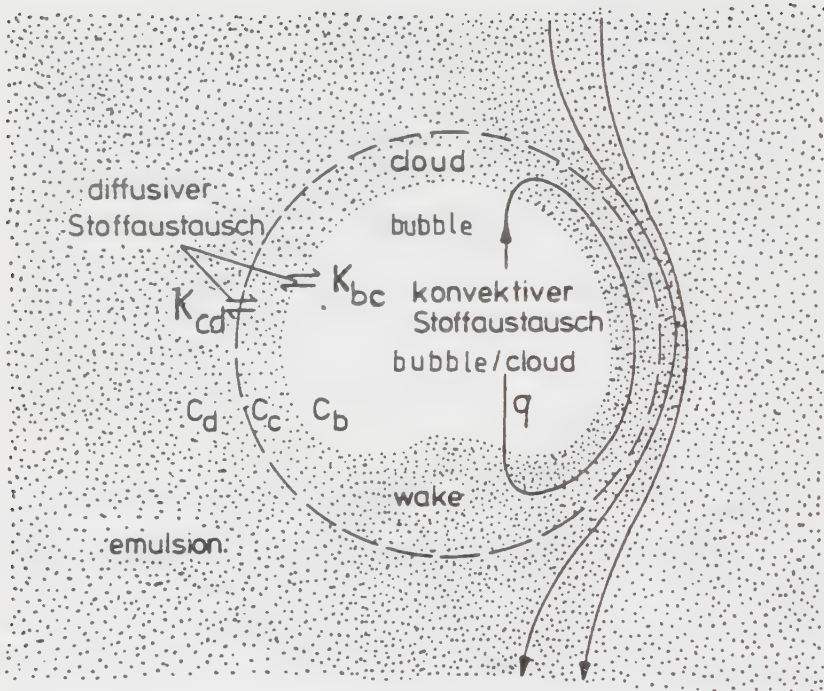


Abb. 6.5 Das Modell von Kunii und Levenspiel

Als Annahmen liegen diesem Modell zugrunde:

- 1.) Die Dense-Phase-Durchströmung ist vernachlässigbar.
- 2.) Reaktion nur in der Dense-Phase (emulsion + cloud + wake)
- 3.) höhenunabhängiger konstanter Blasendurchmesser
- 4.) Gasgeschwindigkeit u mindestens $6-11 \cdot u_{mf}$

Der Stoffaustausch zwischen Bubble- und Cloud-Phase ist:

$$-\frac{dn_b}{dt} = (q + K_{bc} A_{bc}) (c_b - c_c) \quad (6.4)$$

für q und K_{bc} werden in /15/ Korrelationen angegeben.

Der Stoffaustausch zwischen Cloud- und Emulsions-Phase ist:

$$-\frac{dn_c}{dt} = K_{cd} A_{cd} (c_c - c_d) \quad (6.5)$$

Für K_{cd} findet man ebenfalls Korrelationen in /15/.

Nimmt man an, daß keine Akkumulation einer Komponente in der Cloud-Phase stattfindet, so gilt:

$$\frac{dn_b}{dt} = \frac{dn_c}{dt} \quad (6.6)$$

Durch Addition von (6.4) und (6.5) und Einsetzen von (6.6) erhält man:

$$-\frac{dn_b}{dt} = \left(\frac{1}{\underbrace{\frac{1}{K_{bc} + \frac{q}{A_{bc}}} + \frac{A_{bc}}{K_{cd} \cdot A_{cd}}}_{K_{bd}}} \right) \cdot A_{bc} \cdot (c_b - c_d) \quad (6.7)$$

Man kann also den Stoffübergang zwischen Bubble- und Dense-Phase mit einem "Overall" - Stoffübergangskoeffizienten K_{bd} beschreiben.

Die weitere Bilanzierung erfolgt dann wie bei einem 2-Phasen-Modell:

Bubble-Phase:

$$0 = -u \frac{dc_b}{dh} - K_{bc} \cdot a_{bc} \cdot (c_b - c_d) \quad (6.8a)$$

Dense-Phase:

$$0 = -u_{mf} \frac{dc_d}{dh} + K_{bc} \cdot a_{bc} \cdot (c_b - c_d) + k' \cdot c_d \quad (6.8b)$$

Dieses Modell ist hauptsächlich deshalb für Scale-up-Rechnungen schlecht geeignet, da die Modellierung des Stoffaustausches an einer Einzelblase erfolgt, in technischen Wirbelschichten jedoch durch Blasenkoaleszenz und Blasensplitting ein intensiverer Stoffaustausch beobachtet wird.

6.2. Das Zweiphasenmodell nach Werther

Von Werther wurde in /74/ eine experimentelle Technik entwickelt, die es erlaubt, die örtliche Struktur von Wirbelschichten zu untersuchen. Mit dieser Technik wurde die räumliche Verteilung der Gasblasen (Blasendurchmesser und Blasensteiggeschwindigkeit) in Wirbelschichten mit bis zu 1 m Durchmesser sowie für verschiedenes Fluidisiertes Gut gemessen /75/. Im wei-

teren wurde ein Modell für die Blasenkoaleszenz entwickelt /76/ und daraus eine Korrelation für den lokalen mittleren Blasendurchmesser abgeleitet. Die darin enthaltenen Parameter wurden durch Anpassung an die durchgeführten Messungen ermittelt. In /77/ wurde für das May'sche Modell unter Einsatz der Korrelation für den mittleren Blasendurchmesser eine Gleichung für die Höhe einer Stoffübergangseinheit abgeleitet und der darin enthaltene Stofftransportparameter k_g durch Vergleich mit Messungen bestimmt. Mit diesem Modell, bzw. einem davon abgeleiteten, um eine Filmzone in der Dense-Phase erweiterten Modell, /79,80/ konnten verschiedenste Messungen gut simuliert werden. In Analogie zu den Messungen in Sandwirbelschichten wurden Messungen in Wirbelschichten mit Crack-Katalysator durchgeführt /81/. Die charakteristischen Eigenschaften der Wirbelschicht mit Crack-Katalysator konnten mit der gleichen Art von Korrelationen, wie sie für Sand gelten, beschrieben werden, es traten nur einige Änderungen in den Konstanten auf. Bei diesen Untersuchungen wurde zur Ermittlung des Stofftransportkoeffizienten k_g das Filmmodell eingesetzt. Dieselben Korrelationen werden auch in der vorliegenden Arbeit benutzt. Sie sind im folgenden zusammengestellt, wobei zwischen Katalysatorwirbelschichten (Geldart /27/, Typ A) und Sandwirbelschichten (Geldart, Typ B) unterschieden wird:

(Anmerkung: In den Korrelationen sind sämtliche Größen in SI-Einheiten einzusetzen, das Ergebnis wird ebenfalls in SI-Einheiten erhalten).

Für den sichtbaren Blasengasstrom erhält man:

$$\dot{V}_b = \psi_{A(B)}(u - u_{mf}) \quad \text{m/s} \quad (6.9)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad \psi_A &= 0.8 \\ \psi_B &= 0.715 \end{aligned}$$

Der mittlere Blasendurchmesser ist:

(Gasverteilerboden: Poröse Platte)

$$d_v = d_{vo} \cdot (1 + 27.2(u - u_{mp})^{1/3} \cdot (1 + 6.84h)^{1.21} \quad \text{m} \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad d_{voA} &= 0.00609 \text{ m} \\ d_{voB} &= 0.00853 \text{ m} \end{aligned}$$

Die Blasensteiggeschwindigkeit ist:

$$u_b = \varphi_{A(B)} \sqrt{g \cdot d_v} \quad \text{m/s} \quad (6.11)$$

$$\text{mit } \varphi_A = \begin{cases} 1.0 & d_t \leq 0.1\text{m} \\ 2.5 d_t^{0.4} & 0.1\text{m} < d_t < 1.0\text{m} \\ 2.5 & d_t \geq 1.0\text{m} \end{cases} \quad \varphi_B = \begin{cases} 0.64 & d_t \leq 0.1\text{m} \\ 1.6 d_t^{0.4} & 0.1\text{m} < d_t < 1.0\text{m} \\ 1.6 & d_t \geq 1.0\text{m} \end{cases}$$

Für die mittlere volumenbezogene Stoffaustauschfläche ergibt sich:

$$\text{Katalysator Typ A : } \bar{a} = 3220 \xi (u - u_{mf}) \left[\varphi_A(d_t) F_1 F_2 \right]^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (6.12a)$$

$$\text{Katalysator Typ B : } \bar{a} = 1740 \xi (u - u_{mf}) \left[\varphi_B(d_t) F_1 F_2 \right]^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (6.12b)$$

$$\text{mit } \xi = 1.3$$

$$F_1 = H / (0.18(1 - (1 + 6.84H)^{-0.815})) \quad (6.13)$$

$$F_2 = (1 + 27.2(u - u_{mf}))^{1/2} \quad (6.14)$$

Der mittlere Blasengasanteil in der Wirbelschicht ist:

$$\bar{\epsilon}_b = \frac{1}{H} \int_0^H \frac{\dot{V}_b}{u_b} dh \quad (6.15)$$

$$\text{Katalysator Typ A : } \bar{\epsilon}_b = 3.27(u - u_{mf}) F_3 (\varphi_A(d_t) (1 + 27.2(u - u_{mf}))^{0.167})^{-1} \quad (6.16a)$$

$$\text{Katalysator Typ B : } \bar{\epsilon}_b = 2.47(u - u_{mf}) F_3 (\varphi_B(d_t) (1 + 27.2(u - u_{mf}))^{0.167})^{-1} \quad (6.16b)$$

$$\text{mit } F_3 = 0.37 \cdot ((1 - 6.84H)^{0.4} - 1) / H \quad (6.17)$$

Durch Anpassung an Experimente erhält man unter Zugrundelegung eines Wirbelschichtmodells (WS-Modell von May bzw. Filmmmodell von Werther) den Stofftransportkoeffizienten k_g :

$$\text{Katalysator Typ A : } k_g = 0.0159 \text{ m/s} \quad (6.18a)$$

$$\text{" " Typ B : } k_g = 0.0088 \text{ m/s} \quad (6.18b)$$

Wie im weiteren noch ausgeführt werden wird, erscheint es günstiger, mit den ortsabhängigen Werten $a(h)$ und $\epsilon_b(h)$ zu rechnen, statt die gemittelten Werte einzusetzen.

$$\text{Man erhält: } a(h) = \frac{6 \xi \dot{V}_b}{u_b d_v} \quad (6.19)$$

Katalysator Typ A:

$$a(h) = 4192(u-u_{mf}) \cdot \varphi_A^{-1} (1 + 27.2(u-u_{mf}))^{-1/2} (1+6.84h)^{-1.815} \text{ m}^{-1} \quad (6.20a)$$

Katalysator Typ B:

$$a(h) = 2264(u-u_{mf}) \cdot \varphi_B^{-1} (1 + 27.2(u-u_{mf}))^{-1/2} (1+6.84h)^{-1.815} \text{ m}^{-1} \quad (6.20b)$$

und

$$\epsilon_b(h) = \frac{\dot{v}_b}{u_b} \quad (6.21)$$

Katalysator Typ A:

$$\epsilon_b(h) = 3.27(u-u_{mf}) \cdot \varphi_A^{-1} (1 + 27.2(u-u_{mf}))^{-1/6} (1+6.84h)^{-0.605} \quad (6.22a)$$

Katalysator Typ B:

$$\epsilon_b(h) = 2.45(u-u_{mf}) \cdot \varphi_B^{-1} (1 + 27.2(u-u_{mf}))^{-1/6} (1+6.84h)^{-0.605} \quad (6.22b)$$

Zur Auslegung von Wirbelschichtreaktoren wird von Werther das folgende Wirbelschichtmodell eingesetzt, wobei das Konzept der 'chemischen Beschleunigung' des Stofftransports, das in der Reaktionstechnik zur Beschreibung von Gas/Flüssig-Reaktoren benutzt wird, als Vorlage diente. Die Bilanzierung dieses Modells erfolgt am differentiellen Volumenelement der Wirbelschicht:

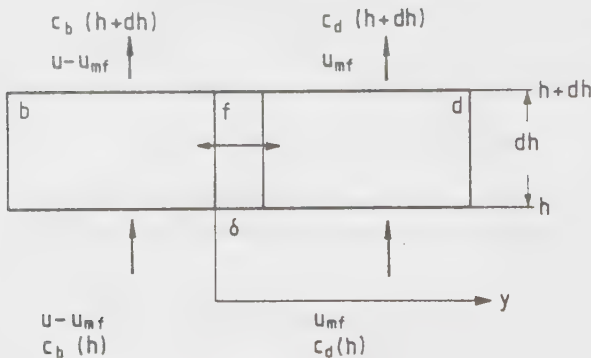


Abb. 6.6 Das Filmmodell von Werther

Bubble-Phase:

$$0 = -(u - u_{mf}) \frac{dc_b}{dh} + D\bar{a} \left. \frac{\partial c_f}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (6.23a)$$

Film-Phase:

$$0 = D \frac{\partial^2 c_f}{\partial y^2} - \varphi_{mf} R_i \quad (6.23b)$$

Dense-Phase:

$$0 = -u_{mf} \frac{dc_d}{dh} - D\bar{a} \left. \frac{\partial c_f}{\partial y} \right|_{y=\delta} + (1 - \bar{E}_b - \bar{a}\delta) \varphi_{mf} R_i \quad (6.23c)$$

mit $\delta = D/k_g$

Dieses System von partiellen Differentialgleichungen läßt sich nur für irreversible Reaktionen erster Ordnung analytisch lösen. Für beliebige komplexe Reaktionen müßte die Lösung numerisch erfolgen, was einen enormen Rechenaufwand erfordern würde. Hier kann man nun analog wie bei Gas/Flüssig-Reaktionen vorgehen und an Stelle der partiellen Differentialgleichungen das folgende Gleichungssystem lösen. Dieses Gleichungssystem entspricht in seiner Struktur dem für das May'sche 2-Phasen-Modell abgeleiteten, wenn die Axialdispersion vernachlässigt wird, wobei jedoch der Stofftransportkoeffizient für vergehende Komponenten mit E_i , dem chemischen Beschleunigungsfaktor, multipliziert wird.

Bubble-Phase:

$$0 = -u_{mf} \frac{dc_d}{dh} - \bar{a} E_i k_g (c_d - c_b) + (1 - \bar{E}_b - \bar{a}\delta) \varphi_{mf} R_i \quad (6.24a)$$

Dense-Phase:

$$0 = -(u(h) - u_{mf}) \frac{dc_b}{dh} + \bar{a} E_i k_g (c_d - c_b) \quad (6.24b)$$

$$\text{mit } E_i = \sqrt{1 + Ha_i^2} \quad \text{als Beschleunigungsfaktor} \quad (6.25)$$

$$Ha_i = \sqrt{\frac{-D_i R_i}{c_{id} k_i}} \quad \begin{array}{l} \text{für vergehende Komponenten und} \\ \text{eine Reaktion erster Ordnung} \end{array} \quad (6.26a)$$

$$Ha_i = 0 \quad \text{für entstehende Komponenten} \quad (6.26b)$$

Auch dieser Ansatz kann auf komplexe Reaktionen nicht übertragen werden, da durch das Konzept der chemischen Beschleunigung des Stofftransportes nur die Beschleunigung des Stofftransportes von der Bubble in die Dense-Phase erfaßt wird, nicht dagegen die Rückdiffusion in die Bubble-Phase und die Auswirkung auf die Kinetik, wenn

komplexere Geschwindigkeitsansätze (z.B. Langmuir-Hinshelwood-Kinetik) vorliegen. Das gleiche gilt für Spezies, die als Zwischenprodukt sowohl gebildet als auch verbraucht werden.

In /42/ wird gezeigt, daß sich die in Wirbelschichten gemessenen Umsätze bei Ablauf schneller Reaktionen nicht nur durch die Einführung der Filmzone beschreiben lassen, sondern auch durch das normale 2-Phasen-Modell wiedergegeben werden können, wenn man an Stelle der über die Wirbelschicht gemittelten Werte $\bar{a}$ und $\bar{\epsilon}_b$ die höhenabhängigen Werte $a(h)$ und $\epsilon_b(h)$ einsetzt.

Diese Vorgehensweise wurde bei der Aufstellung der Modelle in Kap. 7. eingeschlagen, da dadurch die numerischen Berechnungen erheblich vereinfacht werden.

7. MATHEMATISCHE MODELLE FÜR WIRBELSCHICHTREAKTOREN BEI ABLAUF VON KOMPLEXEN REAKTIONEN

Wie in Kap. 6 dargestellt, existieren eine Vielzahl von Modellen unterschiedlicher Komplexität zur Beschreibung von Wirbelschichtreaktoren. Im folgenden sollen nun drei Wirbelschichtmodelle aufgestellt werden, die sich in der Beschreibung des Mischungsverhaltens der Bubble- und der Dense-Phase unterscheiden. Bei allen 3 Modellen handelt es sich also um 2-Phasenmodelle. Stets werden zur Beschreibung der Fluiddynamik die Werther'schen Korrelationen für die höhenabhängige spezifische Stoffaustauschfläche $a(h)$ und den höhenabhängigen Blasengashold-up $\epsilon_b(h)$ verwendet: Der Stofftransportkoeffizient k_g muß gegebenenfalls durch Vergleich von Rechnung und Experiment neu angepaßt werden, da dieser im Werther'schen Modell auch durch Anpassung der Modellrechnungen an Experimente ermittelt wurde und damit nur für das dabei benutzte Modell gilt.

Für alle drei Modelle wird angenommen, daß in der Wirbelschicht isotherme Verhältnisse vorliegen und daher keine Energiebilanz aufgestellt werden muß.

7.1. Das Modell PF

Das Modell PF (plug-flow) beruht auf folgenden Annahmen:

- 1.) Plug-flow in der Bubble- und der Dense-Phase
- 2.) Konstante Durchströmung der Dense-Phase mit u_{mf}
- 3.) Beliebige komplexe Reaktion mit Molzahländerung in der Dense-Phase
- 4.) Eingangsdruck P_0 Druckverlust über die Schüttung ΔP
- 5.) Die Koeffizienten $a(h)$ und $\epsilon_b(h)$ hängen von der aktuellen Überschußgasgeschwindigkeit ($u(h) - u_{mf}$) ab.

Abb. 7.1 zeigt die Bilanzierung für das Modell PF über das Volumenelement dV der Wirbelschicht.

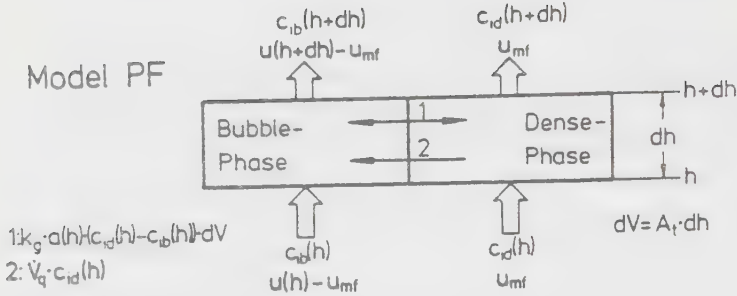


Abb. 7.1 Bilanzierung für das Modell PF

Anmerkung: in den Differentialen und bei $\dot{V}_t$ und $\dot{V}_q$ wird zwecks besserer Übersichtlichkeit ... (h) weggelassen, ebenso i in c_{ib} und c_{id} .

Katalysatormassenbilanz:

$$\frac{dm}{dh} = A_c \rho_s (1 - \epsilon_{mf})(1 - \epsilon_b(h)) \quad (7.1)$$

Damit ergibt sich für den Gesamtdruck $P(h)$:

$$\frac{dP}{dh} = - \frac{dm}{dh} \cdot g / A_t \quad (7.2)$$

Die Änderung des Gesamt molstroms ist:

$$\frac{dn}{dh} = \frac{dm}{dh} \cdot \sum R_i(h) \quad (7.3)$$

Ideales Gasgesetz:

$$P(h) \cdot \dot{V}(h) = \dot{n}(h) \cdot RT \quad (7.4)$$

$$\frac{dP}{dh} \cdot \dot{V}(h) + \frac{d\dot{V}}{dh} \cdot P(h) = \frac{d\dot{n}}{dh} \cdot RT \quad (7.5)$$

Durch Einsetzen von (7.5), (7.2) und

$$\dot{V}(h) = A_t \cdot u(h) \quad (7.6)$$

erhält man:

$$\frac{du}{dh} = \rho_s (1 - \epsilon_{mf})(1 - \epsilon_b(h)) \left(\frac{RT}{P(h)} \cdot \sum R_i(h) + \frac{u(h) \cdot g}{P(h)} \right) \quad (7.7)$$

Damit Annahme 2 erfüllt ist, muß ein Stoffaustauschstrom $\dot{V}_q(h)$ eingeführt werden, der die Volumenstromzunahme bzw. -abnahme in der Dens-Phase, die sich bei einer Reaktion mit Molzahländerung ergeben kann, ausgleicht. Ebenso muß die Volumenstromzunahme durch den Druckabfall ausgeglichen werden.

Es ist dabei zu beachten, daß bei einer Reaktion mit Molzahländerung durch den Stofftransport ein Nettostoffstrom $\dot{V}_t(h)$ zwischen den Phasen entsteht.

Es ist:

$$\begin{array}{ccccccc} \dot{n}_d(h) & + & dm \, \Gamma R_i(h) & = & (\dot{V}_q + \dot{V}_t) \frac{P(h)}{RT} & + & \dot{n}_d(h+dh) \\ \text{Zustrom} & & \text{Quelle} & & \text{Ab/Zustrom} & \text{in/aus} & \text{Abstrom} \\ & & & & \text{Bubble-Phase} & & \end{array} \quad (7.8)$$

$$-\left(\frac{d\dot{n}_d}{dh}\right) dh = (\dot{V}_t + \dot{V}_q) \cdot \frac{P(h)}{RT} - dm \, \Gamma R_i(h) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\dot{n}_d}{dh}\right) &= \frac{1}{RT} \left(P(h) \cdot \left(\frac{d\dot{V}_d}{dh}\right) + \dot{V}_d \cdot \left(\frac{dP}{dh}\right) \right) \\ &= 0 \quad (\text{nach Ann. 2}) \end{aligned} \quad (7.10)$$

$$\dot{V}_t = \frac{RT}{P(h)} \, k_g dA \, \Gamma (c_d(h) - c_b(h)) \quad (7.11)$$

Einsetzen von (7.10) und (7.11) in (7.9) ergibt:

$$\frac{\dot{V}_q}{dh} = - \frac{\dot{V}_d}{P(h)} \left(\frac{dP}{dh}\right) - \frac{\dot{V}_t}{dh} + \frac{RT}{P(h)} \left(\frac{dm}{dh}\right) \Gamma R_i(h) \quad (7.12)$$

Um nun die Konzentrationsverläufe in der Bubble- und Dens-Phase berechnen zu können, müssen für die einzelnen Spezies die Bilanzgleichungen für die beiden Phasen aufgestellt werden. Die Bilanzierung erfolgt über das jeweilige Volumenelement der betrachteten Phase.

Für die Dens-Phase ergeben sich folgende Bilanzgleichungen:

a) $\dot{V}_q > 0$:

$$\dot{V}_d c_d(h) = \dot{V}_d c_d(h+dh) + \dot{V}_q c_d(h) + k_g dA (c_d(h) - c_b(h)) - dm R_i(h) \quad (7.13)$$

$$\left(\frac{dc_d}{dh}\right) = - \frac{\dot{V}_q}{A_t dh} \frac{c_d(h)}{u_{mf}} - \frac{k_g a(h)}{u_{mf}} (c_d(h) - c_b(h)) + \frac{1}{A_t u_{mf}} \left(\frac{dm}{dh}\right) R_i(h) \quad (7.13a)$$

$$\begin{aligned}
 \text{b) } \dot{V}_q < 0 : \\
 \left(\frac{dc_d}{dh} \right) = \frac{c_d(h)}{P(h)} \left(\frac{dP}{dh} \right) + \frac{\left(\frac{\dot{V}_q}{A_t dh} \right) (c_d(h) - c_b(h))}{u_{mf}} - \frac{k_g a(h)}{u_{mf}} (c_d(h) - c_b(h)) \\
 + \frac{1}{A_t u_{mf}} \left(\frac{dm}{dh} \right) R_i(h)
 \end{aligned} \quad (7.13b)$$

Die Bilanzgleichungen für die Bubble-Phase lauten:

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \dot{V}_q > 0 : \\
 \left(\frac{dc_b}{dh} \right) = \frac{c_b(h)}{P(h)} \left(\frac{dP}{dh} \right) + \frac{\left(\frac{\dot{V}_q}{A_t dh} \right) (c_d(h) - c_b(h))}{(u(h) - u_{mf})} + \frac{k_g a(h) (c_d(h) - c_b(h))}{(u(h) - u_{mf})}
 \end{aligned} \quad (7.14a)$$

$$\begin{aligned}
 \text{b) } \dot{V}_q < 0 : \\
 \dot{V}_b(h) c_b(h) = \dot{V}_b(h+dh) c_b(h+dh) - \dot{V}_q \cdot c_b(h) - k_g dA (c_d(h) - c_b(h)) \\
 \left(\frac{dc_b}{dh} \right) = - \frac{c_b(h)}{(u(h) - u_{mf})} \left(\frac{du}{dh} \right) + \left(\frac{\dot{V}_q}{A_t dh} \right) \frac{c_b(h)}{(u(h) - u_{mf})} + \frac{k_g a(h) (c_d(h) - c_b(h))}{(u(h) - u_{mf})}
 \end{aligned} \quad (7.14b)$$

Zur Berechnung der Wirbelschicht muß das System der gewöhnlichen Differentialgleichungen (7.1), (7.2), (7.7), (7.13a), (7.14a) bzw. (7.13b), (7.14b) integriert werden. Dafür werden noch Anfangsbedingungen benötigt:

$$\begin{aligned}
 h=0: \quad m &= 0 & c_d &= c_o \\
 P &= P_o & c_b &= c_o \\
 U &= U_o
 \end{aligned}$$

Einige Bemerkungen zur numerischen Lösung gibt Kap. 7.4.

7.2. Das Modell RK

Das Modell RK mit Rührkesselverhalten in der Dens-Phase wird angewendet, da die große Sorptionskapazität des Katalysators eine starke Rückvermischung des Gases in der Dens-Phase bewirken kann.

Beispiel :

Gasgeschwindigkeit $u = 0.10 \text{ m/s}$; $u_{mf} = 0.0005 \text{ m/s}$

Blasendurchmesser in 0.1 m Höhe:

$$d_v = 0.018 \text{ m}$$

Blasensteiggeschwindigkeit für $d_t = 0.05 \text{ m}$:

$$u_b = 0.42 \text{ m/s}$$

Annahme: Mit der Blase werden etwa 2% des Feststoffes mit gleicher Geschwindigkeit transportiert /15/.

Katalysatormassenstrom, der mit den Blasen transportiert wird:

$$\dot{m}_{\text{Kat},b} = 0.02 A_t \cdot \rho \cdot u_b = 4.8 \text{ g/s}$$

Die Beladung des Katalysators mit Äthanol ist bei 300°C ca. 10 mg/g

Transportierte Äthanolmenge: $0.048 \text{ g/s} = 1 \text{ mmol/s} = 47 \text{ cm}^3/\text{s}$

d.h. der vom Katalysator transportierten Äthanolmenge entspräche eine

Leerrohrgasgeschwindigkeit $u_A = 2.4 \text{ cm/s} = 50 \cdot u_{mf}$

Das Beispiel zeigt deutlich, daß durch die adsorbierte Gasmenge eine starke Rückvermischung bewirkt werden kann.

Dem Modell RK liegen als Annahmen zugrunde:

- 1.) Plug-flow in der Bubble-Phase
- 2.) Ideal durchmischte Dense-Phase, durchströmt mit u_{mf}
- 3.) Beliebige komplexe Reaktion mit Molzahländerung in der Dense-Phase
- 4.) Konstanter Druck $\bar{P}$, Druckverlust ΔP wird vernachlässigt
- 5.) Die Koeffizienten $a(h)$ und $\epsilon_b(h)$ hängen von der aktuellen Überschußgasgeschwindigkeit $(u(h) - u_{mf})$ ab.

Modell RK

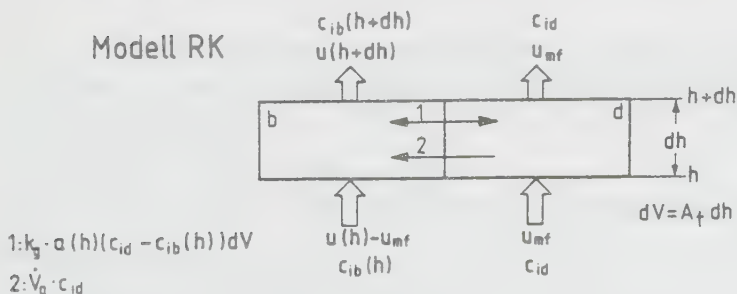


Abb. 7.2 Bilanzierung für das Modell RK

Mittlerer Druck:

$$P = P_o - \frac{1}{2} \frac{m_{\text{Kat.}} \cdot g}{A_t} \quad (7.15)$$

Katalysatormassenbilanz:

$$\frac{dm}{dh} = A_t \varphi_s (1 - \epsilon_{mf}) (1 - \epsilon_b(h)) \quad (7.16)$$

Molbilanz:

$$\frac{du}{dh} = \frac{RT}{P} \varphi_s (1 - \epsilon_{mf}) (1 - \epsilon_b(h)) \sum R_i \quad (7.17)$$

Zunächst muß auch für Modell RK der Stoffaustauscherstrom $\dot{V}_q$ berechnet werden. Analog zu Modell PF erhält man:

mit

$$\dot{V}_q = -\dot{V}_t + \frac{RT}{P} \cdot dm \cdot \sum R_i \quad (7.18)$$

$$\dot{V}_t = \frac{RT}{P} k_g dA \sum (c_d - c_b(h)) \quad (7.19)$$

Dann kann man die Bilanzgleichungen für die Bubble-Phase aufstellen:

a) $\dot{V}_q > 0$:

$$\frac{dc_b}{dh} = \frac{\frac{\dot{V}_q}{A_t dh} \cdot (c_d - c_b(h))}{(u(h) - u_{mf})} + \frac{k_g a(h) \cdot (c_d - c_b(h))}{(u(h) - u_{mf})} \quad (7.20a)$$

b) $\dot{V}_q < 0$:

$$\frac{dc_b}{dh} = -\frac{c_b(h)}{(u(h) - u_{mf})} \left(\frac{du}{dh} \right) + \frac{\frac{\dot{V}_q}{A_t dh} c_b(h)}{(u(h) - u_{mf})} + \frac{k_g a(h) (c_d - c_b(h))}{(u(h) - u_{mf})} \quad (7.20b)$$

Die Konzentrationen der einzelnen Spezies in der Dense-Phase sind durch die folgenden Randbedingungen festgelegt:

Molenströme der Spezies i am Reaktoreintritt:

$$\dot{n}_{i0} = u_o \cdot c_o \cdot A_t \quad (7.21)$$

Molenströme der Spezies i am Reaktoraustritt:

$$\dot{n}_i = ((u(H) - u_{mf}) c_b(H) + u_{mf} c_d) \cdot A_t \quad (7.22)$$

Dann muß gelten:

$$\dot{n}_i - \dot{n}_{i0} = m_{\text{Kat.}} \cdot R_i(c_d) \quad (7.23)$$

Zur Berechnung der Wirbelschicht müssen hier die Differentialgleichungen (7.16), (7.17), (7.20a) bzw. (7.20b) integriert werden, wobei gleichzeitig die Randbedingungen (7.21) - (7.23) erfüllt sein müssen.

Die Anfangsbedingungen für die Differentialgleichungen sind:

$$\begin{aligned} h = 0 : \quad m &= 0 & c_b &= c_0 \\ u &= u_0 \end{aligned}$$

Eine Lösung kann hier nur iterativ in folgenden Schritten gefunden werden:

- | | | |
|--|---|---|
| 1.) c_d | vorgeben | |
| 2.) $R_i(c_d)$ | berechnen | ← |
| 3.) n_i | berechnen (dazu müssen die Differentialgleichungen integriert werden) | |
| 4.) $\Delta_i = m_{\text{Kat.}} \cdot R_i(c_d) - (n_i - n_{i0})$ | berechnen | |
| 5.) $\Delta_i < \epsilon$ | ja → | Ende (ϵ : vorgegebene Fehlerschranke) |
| | nein ↓ | |
| 6.) c_d^{neu} | berechnen | → |

Für die Berechnung von c_d^{neu} stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- | | |
|--------------------------|--------------------------------------|
| 1.) Einsetzverfahren | konvergiert zu schlecht |
| 2.) Gradientenverfahren | Ableitung ist aufwendig zu bestimmen |
| 3.) Suchverfahren | benötigt viel Schleifendurchläufe |
| 4.) Relaxationsverfahren | erscheint geeignet |

Um mit einem Relaxationsverfahren, wie in /20/ beschrieben, $c_{d,\text{stationär}}$ zu finden, muß zunächst eine Bilanzgleichung für den instationären Fall aufgestellt werden :

$$\frac{dc_d}{dt} = -\frac{1}{V_{\text{mf}}} (\dot{n}_i - \dot{n}_{i0}) + \frac{m_{\text{Kat.}}}{V_{\text{mf}}} R_i(c_d) \quad (7.24)$$

mit $V_{\text{mf}} = A_t H_{\text{mf}} \epsilon_{\text{mf}}$

Gleichung (7.24) gibt das Vorzeichen von $\frac{dc_d}{dt}$ stets richtig wieder und stimmt für $t \rightarrow \infty$ exakt. Das reicht für die Konvergenz des Relaxationsverfahrens aus. Hinweise zur numerischen Lösung finden sich in Kap. 7.4..

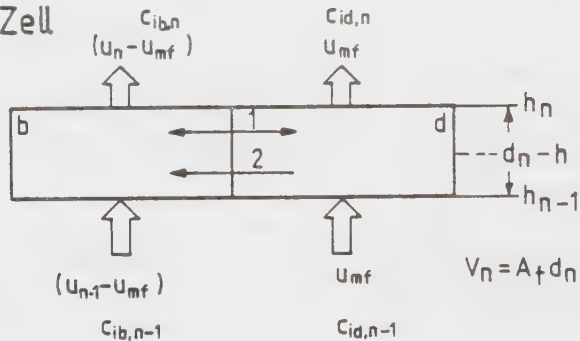
7.3. Das Modell ZELL

Das Modell ZELL beruht auf folgenden Annahmen:

- 1.) Bubble- und Dense-Phase werden in Zellen unterteilt, wobei die Zellenhöhe gleich dem Blasendurchmesser an der jeweiligen Stelle in der Wirbelschicht ist.
- 2.) Die einzelnen Zellen sind ideal durchmischt.
- 3.) Beliebige komplexe Reaktion mit Molzahländerung in der Dense-Phase.
- 4.) Konstanter Druck P , Druckverlust ΔP wird vernachlässigt,
- 5.) Die Koeffizienten $a(h)$ und $\epsilon_b(h)$ hängen von der jeweiligen Überschußgasgeschwindigkeit $(u(h) - u_{mf})$ ab und werden für die Mitte der jeweiligen betrachteten Zelle berechnet.

Die Bilanzierung erfolgt hier jeweils für eine Blasen- und Dense-Phasenzelle.

Modell Zell



$$1: k_g a_n(h) (c_{id,n} - c_{ib,n}) V_n$$

$$2: V_{qn} \cdot c_{dn}$$

Abb. 7.3 Bilanzierung für das Modell ZELL

Der Stoffaustauschstrom $\dot{V}_{q,n}$ berechnet sich hier zu:

$$\dot{V}_{q,n} = -\dot{V}_{t,n} + \frac{RT}{P} m_n \sum R_{i,n} \quad (7.25)$$

mit

$$\dot{V}_{t,n} = \frac{RT}{P} k_g a_n A_t d_{vn} \sum (c_{d,n} - c_{b,n}) \quad (7.26)$$

Die Bilanzgleichungen für die n-te Zelle der Dense- bzw. der Bubble-Phase lauten dann:

Dense-Phase:

a) $\dot{V}_{q,n} > 0 :$

$$u_{mf} A_t c_{d,n-1} - u_{mf} A_t c_{d,n} - k_g a_n A_t d_{vn} (c_{d,n} - c_{b,n}) - \dot{V}_{q,n} c_{d,n} + m_n R_{i,n} (c_{d,n}) = 0 \quad (7.27a)$$

b) $\dot{V}_{q,n} < 0 :$

$$u_{mf} A_t c_{d,n-1} - u_{mf} A_t c_{d,n} - k_g a_n A_t d_{vn} (c_{d,n} - c_{b,n}) + \dot{V}_{q,n} c_{b,n} + m_n R_{i,n} (c_{d,n}) = 0 \quad (7.27b)$$

Bubble-Phase:

a) $\dot{V}_{q,n} > 0 :$

$$(u_{n-1} - u_{mf}) A_t c_{b,n-1} - (u_n - u_{mf}) A_t c_{b,n} + k_g a_n A_t d_{vn} (c_{d,n} - c_{b,n}) - \dot{V}_{q,n} c_{b,n} = 0 \quad (7.28a)$$

b) $\dot{V}_{q,n} < 0 :$

$$(u_{n-1} - u_{mf}) A_t c_{b,n-1} - (u_n - u_{mf}) A_t c_{b,n} + k_g a_n A_t d_{vn} (c_{d,n} - c_{b,n}) + \dot{V}_{q,n} c_{d,n} = 0 \quad (7.28b)$$

Die Berechnung der Wirbelschicht erfolgt durch schrittweises Lösen der Bilanzgleichungen (7.27a), (7.28a) bzw. (7.27b), (7.28b). Diese sind nichtlinear, eine einfache Möglichkeit zur Lösung bietet in diesem Fall das Einsetzverfahren.

7.4. Programmerstellung für die einzelnen Modelle

Sämtliche Programme für die einzelnen Modelle sind in FORTRAN 5 geschrieben. Dabei wurde versucht, die Programme möglichst übersichtlich zu untergliedern. Damit trotzdem eine schnelle Ausführung erreicht wird, erfolgt die Datenübergabe über Common-Blöcke. Eine schnelle Ausführungszeit wurde angestrebt, damit nicht nur Wirbelschichtreaktoren ausgelegt werden können, sondern in Zukunft auch aus Wirbelschichtversuchsdaten kinetische Parameter bestimmt werden können. Zu solchen Analysen muß der Reaktor sehr oft durchgerechnet werden, was nur bei entsprechend kurzer Rechenzeit für eine Auslegung möglich ist. Um Eingabefehler möglichst auszuschließen, werden die Eingabedaten über 'Name-lists' eingelesen. Die Struktur der Programme zeigen Abb. 7.3, Abb. 7.4 und Abb. 7.5 .

Für die einzelnen Routinen werden folgende Abkürzungen vereinbart:

Abk.:

HP: Hauptprogramm

UP: Unterprogramm

F: Funktion

Spezielle Probleme bei der Programmierung

Sowohl in Modell PF als auch in Modell RK müssen Systeme von gewöhnlichen Differentialgleichungen integriert werden. Wichtig für eine schnelle Integration ist der Einsatz eines Integrationsverfahrens mit Schrittweitensteuerung, wie sie im Runge-Kutta-Merson-Verfahren /25/ realisiert ist. Im Normalfall wird dazu eine Fehlerschranke für die Integration vorgegeben und das Programm steuert die Schrittweite so, daß der Fehler für die einzelnen Variablen kleiner als ϵ bleibt. Dies kann in manchen Fällen Probleme ergeben, nämlich dann wenn die Variablen (hier: Konzentrationen) von recht unterschiedlicher Größenordnung sind.

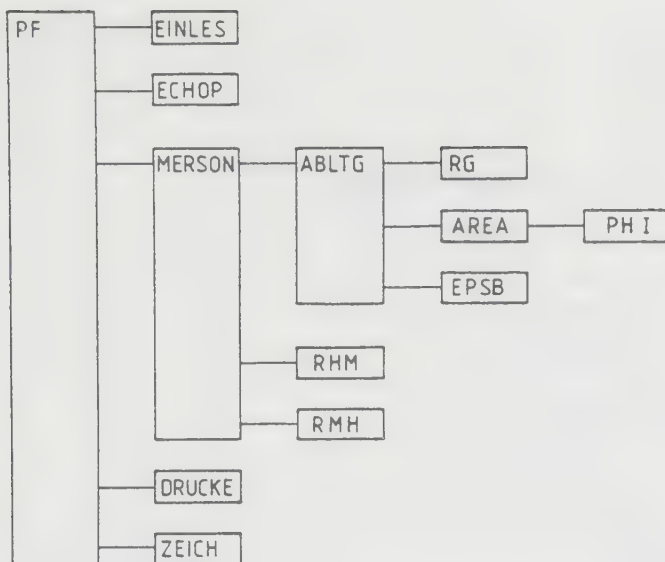


Abb. 7.3 : Struktur des Programms PF

- HP-PF: Ruft die einzelnen Unterprogramme auf
- UP-EINLES: Liest sämtliche Eingabedaten ein.
- UP-ECHOP: Druckt zur Kontrolle die Eingabedaten aus
- UP-MERSON: Integriert das Differentialgleichungssystem nach dem Runge-Kutta-Merson Verfahren
- UP-ABLTG: Berechnet die zu integrierenden Differentialgleichungen
- UP-RG: Berechnet die in ABLTG benötigten Stoffänderungsgeschwindigkeiten des Spezies
- F-AREA: Berechnet die spezifische Austauschfläche $a(h)$
- F-PHI: Berechnet den in AREA benötigten Koeffizienten $\psi(d_t)$
- F-EPSB: Berechnet den Blasengasholdup $\epsilon_b(h)$
- F-RHM: Berechnet die Masse eines Wirbelschichtabschnitts der Höhe h
- F-RMH: Berechnet die Höhe eines Wirbelschichtabschnitts der die Katalysatormasse $m_{Kat.}$ enthält
- UP-DRUCKE: Gibt die Ergebnisse auf einen Druckerfile aus
- UP-ZEICH: Gibt die Ergebnisse auf einen File aus, der von den EGS-Zeichenprogrammen als Datenfile verwendet wird

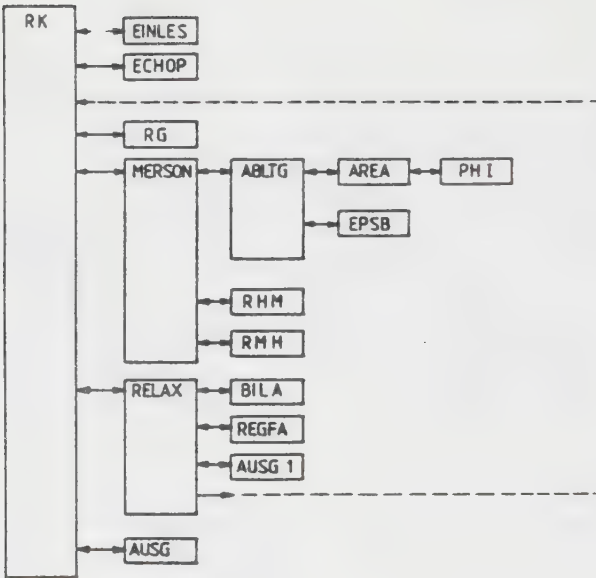


Abb. 7.4 : Struktur des Programms RK

Es werden nur die gegenüber dem Programm PF neu hinzugekommenen Routinen aufgeführt.

- HP-RK: Ruft die einzelnen Unterprogramme auf
- UP-RELAX: Integriert in Zeitrichtung nach Euler und prüft auf Konvergenz
- UP-BILA: Berechnet den Wert der Bilanzgleichung für die Dense-Phase
- UP-REGFA: Berechnet Schrittweite in Zeitrichtung
- UP-AUSG1: Gibt Zwischenergebnisse nach jeder Iteration aus
- UP-AUSG: Entspricht UP-DRUCKE von Modell PF

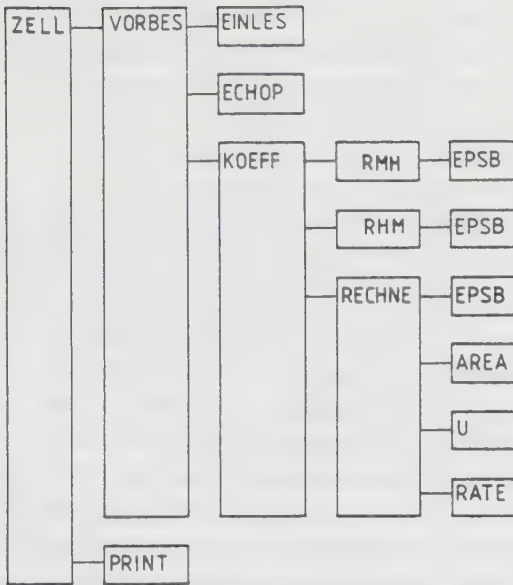


Abb. 7.5 : Struktur des Programms ZELL

Es werden nur die gegenüber dem Programm PF neu hinzugekommenen Routinen aufgeführt.

HP-ZELL: Ruft die einzelnen Unterprogramme auf
 UP-VORBES: Berechnet aus den Eingabedaten weitere Hilfsgrößen
 UP-KOEFF: Berechnet die Koeffizienten der Bilanzgleichungen
 UP-RECHNE: Berechnet iterativ die Bilanzgleichungen
 F -U : Berechnet die aktuelle Gasgeschwindigkeit
 UP-RATE: Entspricht UP-RG von Modell PF
 UP-PRINT: Entspricht UP-DRUCKE von Modell PF

Dann werden Variable mit betragsmäßig kleinem Wert ungenauer integriert als solche mit großem Wert, bzw. die Fehlerschranke ϵ muß für alle Variablen sehr klein gewählt werden, was zu einer hohen Rechenzeit führt. Daher wurde das Integrationsprogramm derart modifiziert, daß die Schrittweite so bestimmt wird, daß der relative Fehler der einzelnen Variablen bei der Integration kleiner als eine vorgegebene Fehlerschranke ϵ bleibt. Ein weiteres Problem bei der Integration ist, daß die Höhe der Wirbelschicht, bei der die vorgegebene Katalysatormasse erreicht wird, im vorweg nicht bekannt ist, sondern erst durch die Integration bestimmt wird. Dieses Problem wurde folgendermaßen gelöst:

Bei jedem Integrationsschritt wird überprüft, ob bei diesem Schritt die vorgegebene Masse erreicht oder überschritten wird. Ist dies der Fall, wird näherungsweise die Höhe ausgerechnet, die nötig wäre, damit bei der Integration die Katalysatormasse erreicht wird. Die Näherungsformel ist so konstruiert, daß die berechnete Schrittweite auf jeden Fall etwas zu klein ist. Dies wird so oft wiederholt, bis der Fehler in der Massenbilanz unter einer vorgegebenen Schranke ist. In den meisten Fällen reichen dazu 2-3 Iterationen.

Das Relaxationsverfahren für Modell RK wurde in Anlehnung an die in /20/ beschriebene Vorgehensweise programmiert. Wesentlich für eine schnelle Integration in der Zeitrichtung, die nach dem Euler-Algorithmus erfolgt, ist eine geeignete Bestimmung der Zeitschrittweite Δt , die für jede Komponente i berechnet wird:

$$1. \text{ Zeitschritt : } (\Delta t)^1 = 0.02 (c_d)^1 / \left(\frac{dc_d}{dt} \right)^1 \quad (7.29)$$

$$K. \text{ Zeitschritt : } (\Delta t)^K = (\Delta t)^{K-1} \cdot \underbrace{\left| \frac{\left(\frac{dc_d}{dt} \right)^K}{\left(\frac{dc_d}{dt} \right)^{K-1} - \left(\frac{dc_d}{dt} \right)^K} \right|}_{DEL_i} \quad (7.30)$$

Es wird für jede Komponente i geprüft, ob $\left| \left(\frac{dc_d}{dt} \right)^{K-1} \right| > \left| \left(\frac{dc_d}{dt} \right)^K \right|$ ist:

ja: DEL_i wird nach (7.30) berechnet, wobei jedoch $DEL_{\max} = 2.5$ gesetzt wird.

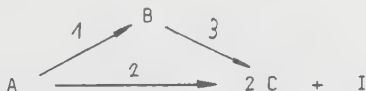
nein: $DEL_i = 1$

Sind die Zeitschrittweiten für alle Komponenten festgelegt, wird der Euler-Integrationsschritt ausgeführt:

$$(c_d)^{K+1} = (c_d)^K + \left(\frac{dc_d}{dt}\right)^K \cdot \Delta t^K \quad (7.31)$$

Da die einzelnen Komponenten unterschiedlich schnell auf ihren stationären Wert einschwingen, ist in der Einschwingphase Γc_d nicht konstant. Damit sich Abweichungen nicht akkumulieren können, wird nach jedem Integrationsschritt c_d^{neu} mit $c_o / \Gamma c_d^{\text{neu}}$ normiert. Dies führt zu einer deutlichen Beschleunigung der Konvergenz des Verfahrens. Da während der ersten Iterationen sich die Konzentrationen sowieso noch stärker ändern, ist es nicht nötig, die Integration der Differentialgleichungen für die Blasenphase mit hoher Genauigkeit auszuführen. Das Programm wurde so aufgebaut, daß die Integrationsgenauigkeit im Unterprogramm MERSON über die maximale Konzentrationsänderung $|(c_d)^{K+1} - (c_d)^K|_{\text{max}}$ gesteuert wird. Das Einschwingverhalten der Konzentrationen und den Verlauf der Ableitungen für ein Testbeispiel zeigen Abb. 7.6 und Abb. 7.7.

Das Reaktionsschema für das Testbeispiel ist:



Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für das Testbeispiel sind:

$$r_1 = 0.0015 \text{ s}^{-1} c_A^{0.3333}$$

$$r_2 = 0.0005 \text{ s}^{-1} c_A^{0.5}$$

$$r_3 = 0.0005 \text{ s}^{-1} c_B^{0.5}$$

Als Eintrittskonzentrationen wurde $c_{A0} = c_{I0} = 12 \text{ mol/m}^3$ und $c_{B0} = c_{C0} = 0 \text{ mol/m}^3$ gewählt.

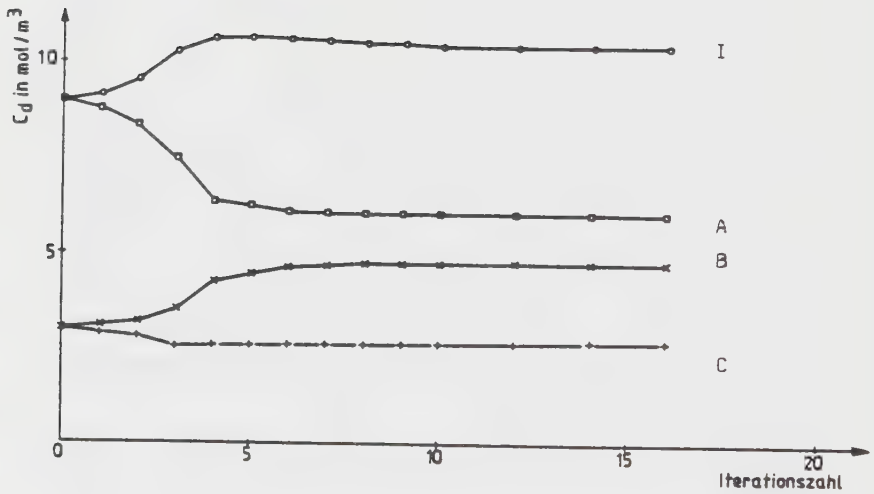


Abb. 7.6 Einschwingverhalten der Konzentrationen

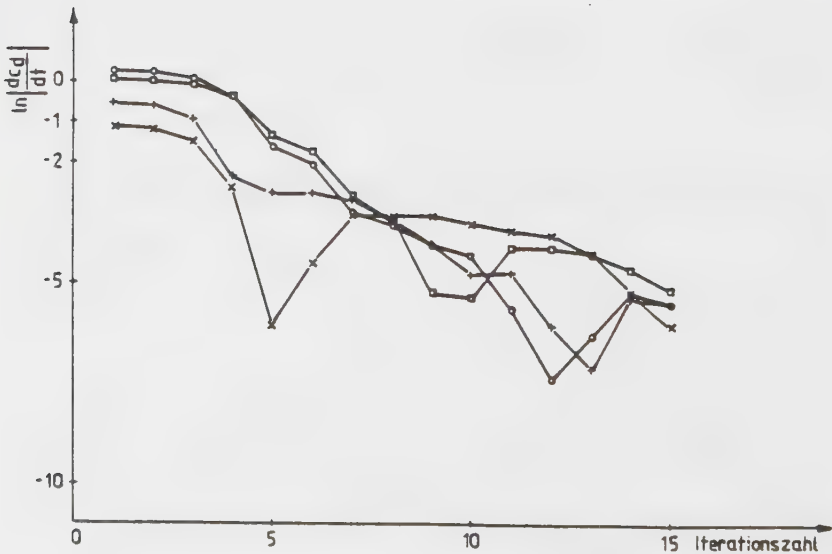


Abb. 7.7 Verlauf der Ableitungen der Dense-Phase-Konzentrationen

Die das Modell ZELL beschreibenden Gleichungen (7.27a(b)) und (7.28a(b)) lassen sich in folgender Form schreiben:

$$a_{11}c_{bn} + a_{12}c_{dn} = b_1(c_{dn}) \quad (7.32a)$$

$$a_{21}c_{bn} + a_{22}c_{dn} = b_2(c_{dn}) \quad (7.32b)$$

Durch Auflösen und zusätzliche Indizierung (für das Iterationsverfahren) erhält man:

$$c_{bn}^{neu} = \frac{b_1(c_{dn}^{alt}) - a_{12}(c_{dn}^{alt})}{a_{11}} \quad (7.33a)$$

$$\text{und} \quad c_{dn}^{neu} = \frac{a_{11}b_2(c_{dn}^{alt}) - a_{21}b_1(c_{dn}^{alt})}{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}} \quad (7.33b)$$

Um bei der iterativen Lösung ein brauchbares Konvergenzverhalten zu bekommen, wurde eine Dämpfungsfunktion eingesetzt:

$$c_{bn} = c_{bn}^{alt} + \psi(c_{bn}^{neu} - c_{bn}^{alt}) \quad (7.34a)$$

$$c_{dn} = c_{dn}^{alt} + \psi(c_{dn}^{neu} - c_{dn}^{alt}) \quad (7.34b)$$

Das Ergebnis von (7.34a(b)) wird sooft für $c_{b/d}^{alt}$ in (7.33a(b)) eingesetzt, bis eine stationäre Lösung erhalten wird. In manchen Fällen (bei sehr hohem Umsatz, wenn c_d zum Teil sehr klein wird) haben sich dann Konvergenzprobleme ergeben. Eine Abhilfe bringt das in /70/ beschriebene Vorgehen, oder ein Relaxationsverfahren, wie es für Modell RK eingesetzt wird. Die Katalysatormasse wird für die einzelnen Zellen aufintegriert. Die Höhe der letzten Zelle wird so berechnet, daß insgesamt die gewünschte Katalysatormasse erreicht wird.

7.5. Versuchsplanung für die Wirbelschichtversuche

Für die Versuche in der Wirbelschicht wurden zwei 3^3 -Versuchspläne aufgestellt. Einstellvariablen waren die Katalysatormasse, die Temperatur und die Leerrohrgasgeschwindigkeit u_0 .

Für die Variablen wurden folgende Niveaus festgelegt:

		-	0	+	
Katalysatormasse	:	40	70	100	g
Temperatur	:	553	583	613	K
Leerrohrgasgeschwindigkeit:		5	9	13	cm/s

Als Feed wurde jeweils Äthanol (vergällt mit 1 mol% Diäthyläther) und Stickstoff zur Inertisierung dem Reaktor zugeführt. Der erste Versuchsplan wurde bei einem Molverhältnis von

$$n_{Ao}/n_{Io} = 1 : 6 \text{ durchgeführt}$$

der zweite Versuchsplan bei

$$n_{Ao}/n_{Io} = 1 : 12 .$$

Auf die Durchführung der Versuche und den Vergleich von Modellrechnungen mit den experimentellen Ergebnissen wird im nächsten Kapitel eingegangen. Die Versuchsergebnisse sind im Anhang A9 tabelliert.

8. DURCHFÜHRUNG DER REAKTION IN EINEM WIRBELSCHICHTREAKTOR

Mit den in Kap. 7. vorgestellten Modellen PF und RK wurden unter Einsatz der in Kap. 4. beschriebenen Reaktionsmodelle Restanteile und Bildungsgrade der einzelnen Spezies für die Versuchseinstellungen des Versuchsplans für eine Wirbelschicht von 5 cm Durchmesser vorausberechnet. Zur experimentellen Überprüfung dieser Berechnungen wurde an den TU Hamburg-Harburg ein entsprechender Wirbelschichtreaktor aufgebaut. Einzelheiten zur Apparatur und zur Versuchsdurchführung findet man in /61/. Ein Fließschema des Versuchsaufbaus zeigt Abb. 8.1 .

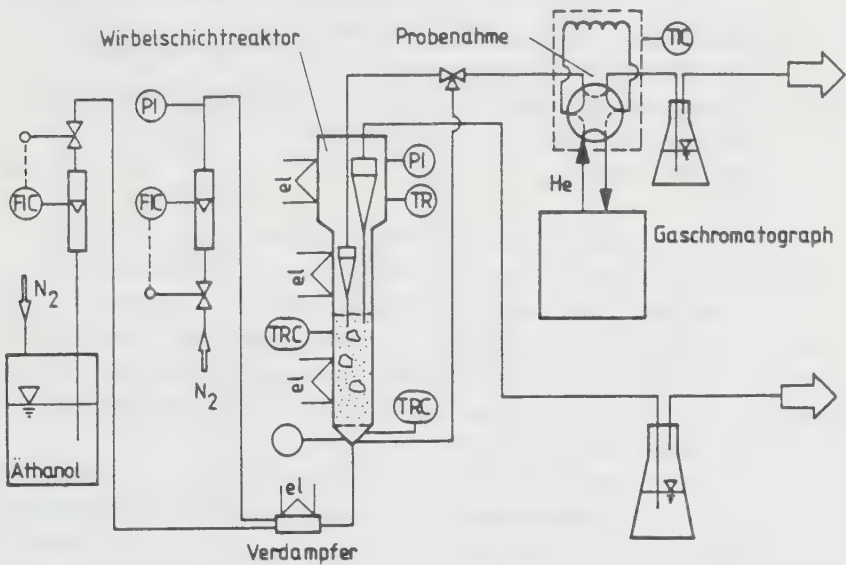


Abb. 8.1 Fließschema des Versuchsaufbaus für den Wirbelschichtreaktor

8.1. Experimentelle Vorgehensweise

Als wesentliche Punkte bei der experimentellen Durchführung erwiesen sich:

- 1) Alterung des Katalysators unter konstanten Bedingungen
- 2) Geeignete Probenahme
- 3) Rückführung von ausgetragenen Feinanteil
- 4) Zuverlässige Temperaturmessung

Zu 1.) Setzt man frischen Katalysator HA-HPV in der Wirbelschicht ein, so ändert sich während einer längeren Einfahrphase sowohl die Aktivität als auch die Selektivitäten, s. Kap. 4.1. . Erst nach Erreichen eines stationären Zustandes können die Versuche des Versuchsplans durchgeführt werden. Die Alterungsbedingungen die bis zum Erreichen dieses Zustandes eingestellt wurden, sind in Kap. 4.1. aufgeführt.

Zu 2.) Die Probenahme erfolgt mit einem Probenahmezyklon kurz oberhalb der Wirbelschicht, damit eine Weiterreaktion im Freeboard nicht miterfaßt wird. Es war nicht möglich, das Reaktionsgas mit einer Probenahmesonde abzuziehen. Durch Ablagerung feiner Katalysatorpartikeln baute sich an der Eintrittsöffnung der Sonde, die durch ein Mikrogewebe geschützt wurde, eine Katalysatorschicht auf, die zu unerwünschten Verfälschungen der Ergebnisse führte.

Zu 3.) Der im austretenden Gasstrom enthaltene Feinanteil an Katalysator wird in einem Zyklon abgeschieden und zurückgeführt. Der Einsatz von Filterkerzen allein erwies sich als ungeeignet, da dabei zuviel Katalysator ausgetragen wird und zusätzlich ein erheblicher Druckverlust in den Filterkerzen auftritt.

Zu 4.) Auch hier wurden die Thermoelemente in bestimmten Zeitabständen geeicht, da sich bei längerem Betrieb Alterungseffekte bemerkbar machten.

8.2. Ergebnisse der Versuche des Versuchsplans

Ein großer Teil der Punkte des Versuchsplans (Kap. 7.3.) konnte durchgemessen werden. Auch bei diesem Versuchsplan sind die vorgegebenen Werte als Richtwerte anzusehen, die exakten Einstellwerte wurden, soweit als möglich, bei jedem Versuchspunkt gemessen. Die Ergebnisse sind im Anhang A9 tabelliert. Um auftretende Effekte besser sichtbar zu machen, wurden einige Punkte graphisch aufgetragen. Die Abbildungen 8.2, 8.3, 8.4 und 8.5 zeigen jeweils die Abhängigkeit der gemessenen Bildungsgrade an Äthylen und Diäthyläther von Reaktortemperatur, Katalysatormasse und Anströmgeschwindigkeit.

Dabei werden die Restanteile bzw. die Bildungsgrade wie folgt definiert:

- 1.) Wenn nur Äthanol verbraucht wird:

$$f_A = n_A/n_{Ao} \quad (8.1a)$$

$$B_E = 2n_E/n_{Ao} \quad (8.1b)$$

$$B_O = n_O/n_{Ao} \quad (8.1c)$$

- 2.) Wenn Äthanol und Diäthyläther verbraucht werden:

$$f_A = n_A/(n_{Ao} + 2n_{Eo}) \quad (8.2a)$$

$$f_E = 2n_E/(n_{Ao} + 2n_{Eo}) \quad (8.2b)$$

$$B_O = n_O/(n_{Ao} + 2n_{Eo}) \quad (8.2c)$$

Diese Vorgehensweise ist notwendig, da für die Versuche stets mit Diäthyläther vergälltes Äthanol verwendet werden muß.

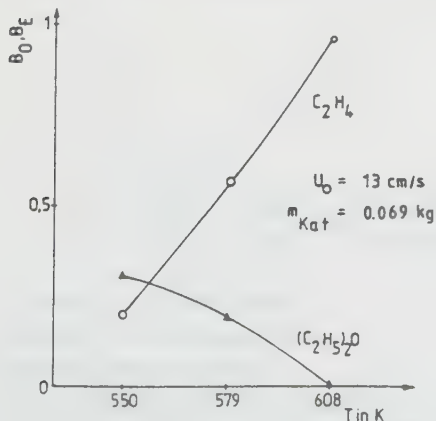


Abb. 8.2

Abhängigkeit der gemessenen Bildungsgrade an Äthylen und Äther von der Temperatur in der Wirbelschicht

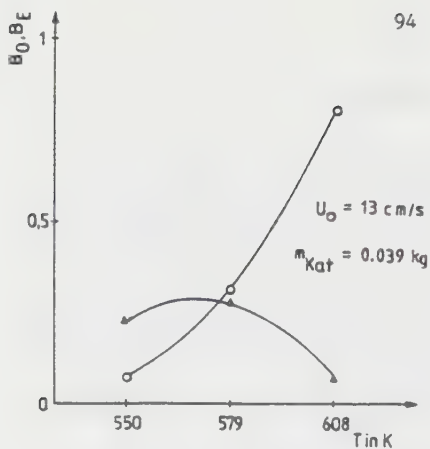


Abb. 8.3

Abhängigkeit der gemessenen Bildungsgrade an Äthylen und Äther von der Temperatur in der Wirbelschicht

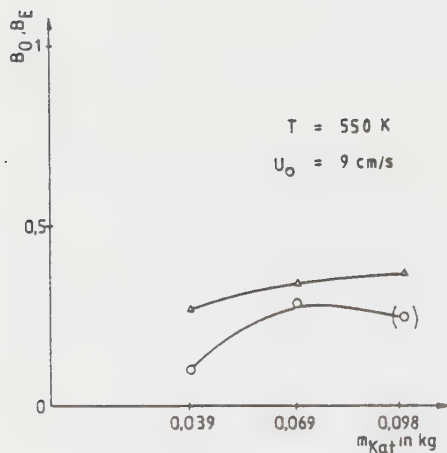


Abb. 8.4

Abhängigkeit der gemessenen Bildungsgrade an Äthylen und Äther von der Katalysatormasse

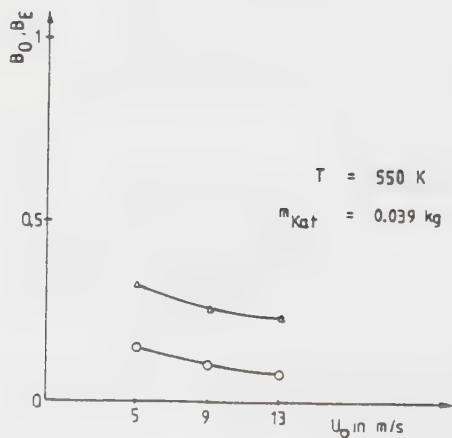


Abb. 8.5

Abhängigkeit der gemessenen Bildungsgrade an Äthylen und Äther von der Anströmgeschwindigkeit

8.3. Vergleich der Versuchsergebnisse mit berechneten Werten

Zuerst wurden die Wirbelschicht-Versuche mit Modell PF und der für den Katalysator HA 100-5P ermittelten Kinetik simuliert. Wenn es möglich wäre, die Kinetik für Wirbelschichtkatalysatoren an einem pelletisierten Festbettkontakt gleicher chemischer Zusammensetzung zu ermitteln, hätte das beträchtliche Vorteile bei der Versuchsdurchführung. Ein pelletisierter Kontakt läßt sich wesentlich besser handhaben als ein sehr feinkörniger Wirbelschichtkatalysator. Da der Wirbelschichtkatalysator eine deutlich größere BET-Oberfläche hat als der Festbettkatalysator und die Reaktion an der Oberfläche abläuft, wurde die Kinetik für HA 100-5P korrigiert. Es wurden die Stoßfaktoren mit dem Oberflächenverhältnis von Wirbelschicht- zu Festbettkatalysator multipliziert. Eine Auftragung von mit dieser Kinetik berechneten Werten gegen die gemessenen Werte zeigt Abb. 8.6.

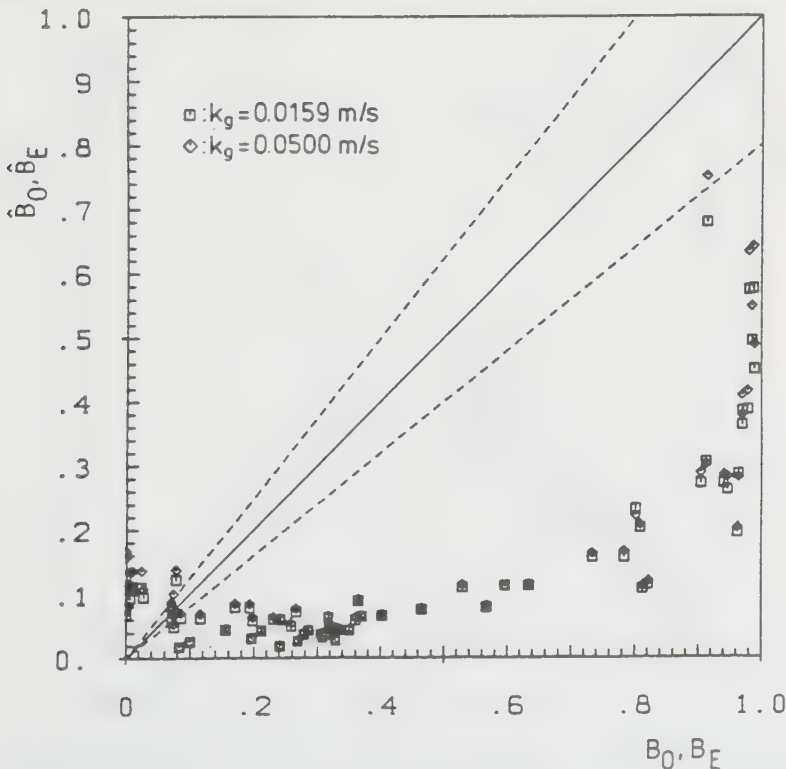


Abb.8.6

Vergleich der in der Wirbelschicht gemessenen Bildungsgrade mit berechneten Bildungsgraden (Berechnung mit der Kinetik, die für den Festbettkatalysator bestimmt wurde).

Man erkennt sofort, daß die Übereinstimmung von Theorie und Experiment völlig unzureichend ist. Die Aktivität des Festbett-Katalysators ist trotz identischer chemischer Zusammensetzung aufgrund der anderen Herstellungsweise deutlich geringer als die Aktivität des Wirbelschichtkatalysators. Dies kann auch durch eine kräftige simulierte Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten k_g nicht ausgeglichen werden; die Reaktion verläuft am Festbettkontakt so langsam, daß sie kaum durch Stofftransport beeinflusst wird.

Als nächstes wurden die Versuche mit Modell PF und der Kinetik, die für im Festbett vorbehandelten Wirbelschichtkatalysator gilt, simuliert. Eine solche Vorgehensweise hätte den Vorteil, daß nur ein einziger Laborreaktor (Kreislaufreaktor) benötigt wird. In Abb. 8.7 sind wie in Abb. 8.6 die berechneten gegen die gemessenen Werte aufgetragen.

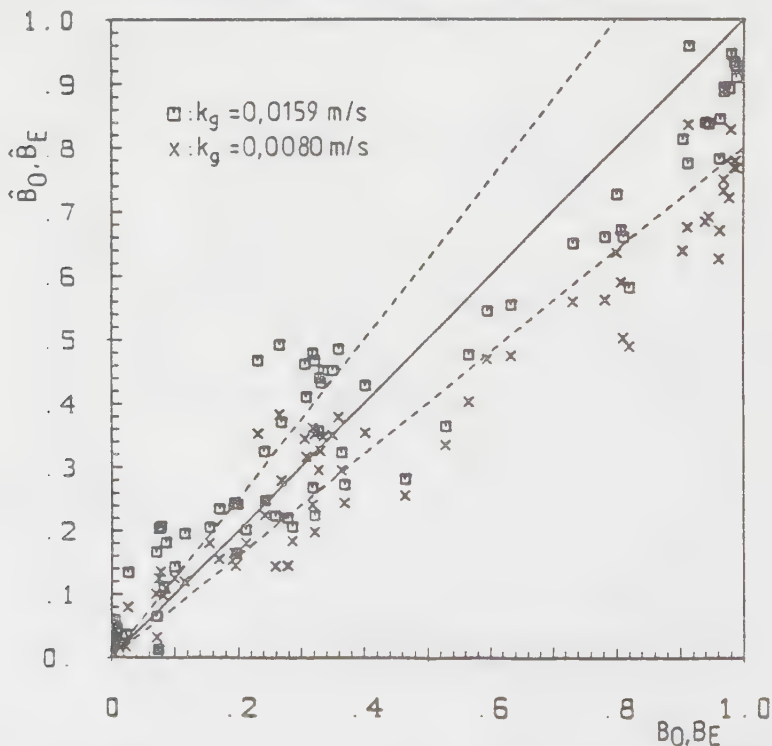


Abb. 8.7

Vergleich: Berechnung - Experiment

(Berechnung mit der Kinetik, die für den im Festbett vorbehandelten Wirbelschichtkatalysator bestimmt wurde)

Hier ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment wesentlich besser, es fällt jedoch auf, daß mit $k_g = 0.0159$ eine größere Zahl mittlerer Bildungsgrade (für Diäthyläther) zu groß vorausberechnet werden. Verkleinert man den Stofftransportkoeffizienten k_g auf 0.0080 m/s, so werden diese richtig berechnet, die Bildungsgrade für Äthylen dagegen zu klein. Das Selektivitätsverhalten wird durch diese Kinetik noch nicht richtig erfaßt.

Als letztes wurden die Versuche mit Modell PF und der Kinetik, die für in der Wirbelschicht vorbehandelten Katalysator HA-HPV gilt, simuliert.

Die Ergebnisse sind in Abb. 8.8 aufgetragen. Man erhält eine im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, ohne daß irgendeine Anpassung von Parametern vorgenommen werden mußte.

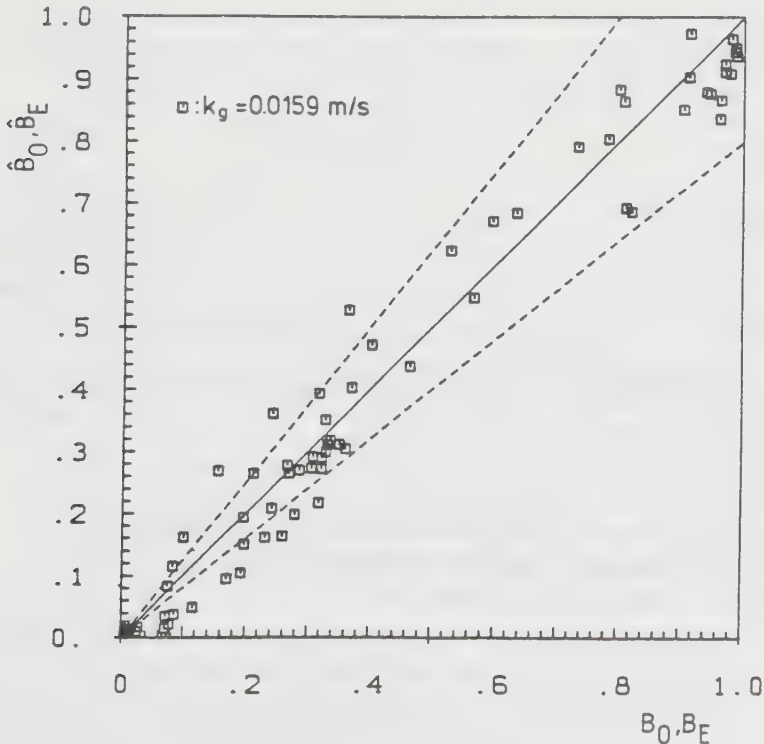


Abb. 8.8
Vergleich: Berechnung - Experiment
(Berechnung mit der Kinetik, die für in der Wirbelschicht vorbehandelten
Wirbelschichtkontakt bestimmt wurde)

Für Versuch 1 (s. Anhang A9) sind in Abb. 8.9a die Konzentrationsverläufe in der Bubble-Phase und in Abb. 8.9b diejenigen in der Dense-Phase, berechnet mit Modell PF und der auf $t=0$ extrapolierten Kinetik, aufgezzeichnet. In Abb. 8.10 die entsprechenden Konzentrationsverläufe, die mit Modell RK erhalten werden. Die Unterschiede in den mit Modell PF und Modell RK berechneten Ausgangsmolenbrüchen sind recht gering. Um die beiden Modelle besser unterscheiden zu können, müssen besonders weitere Versuche mit hohem Umsatz und bei niedrigen Partialdrucken an Äthanol gefahren werden. Solange die Reaktionsordnung noch kleiner 0.5 ist (für die Hauptreaktion Ethylenbildung), werden sich beide Modelle nur schwer unterscheiden lassen.

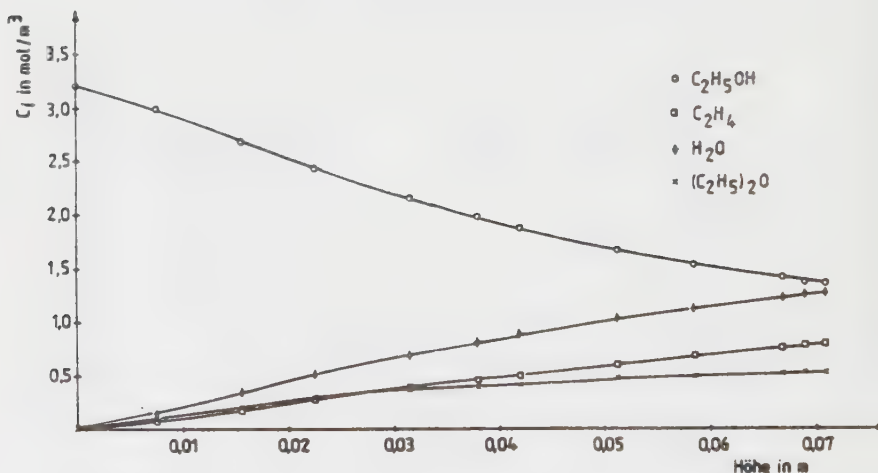


Abb. 8.9a Berechnete Konzentrationsverläufe in der Bubble-Phase für Versuch 1 in der Wirbelschicht (s. A9)
(Berechnung mit Modell PF)

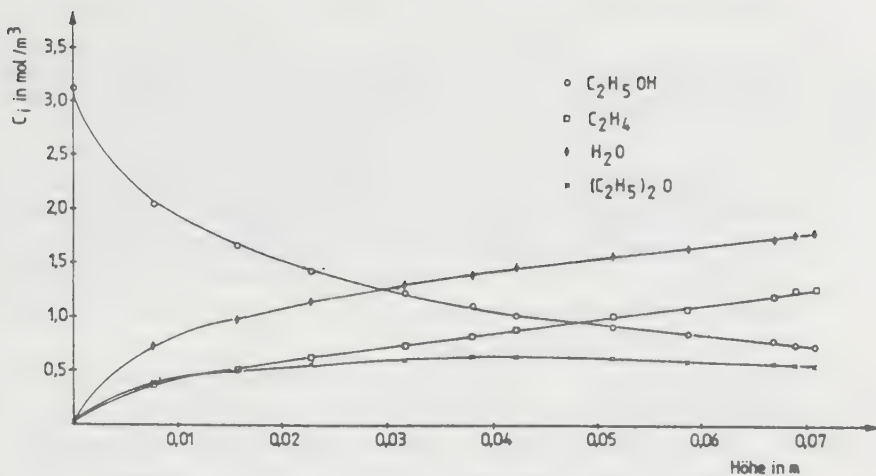


Abb. 8.9b Berechnete Konzentrationsverläufe in der Dense-Phase
für Versuch 1 in der Wirbelschicht (s. A9)
(Berechnung mit Modell PF)

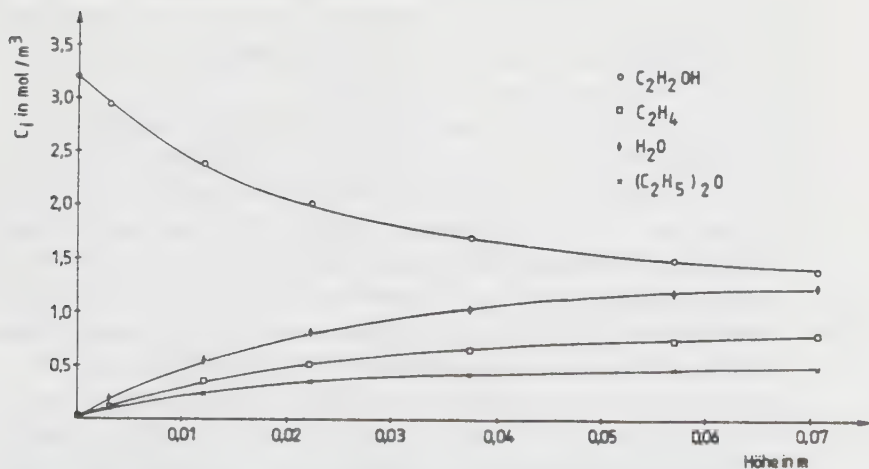


Abb. 8.10 Berechnete Konzentrationsverläufe in der Bubble-Phase
für Versuch 1 in der Wirbelschicht (s. A9)
(Berechnung mit Modell RK)

9. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit werden mathematische Modelle für Wirbelschichtreaktoren bei Ablauf von komplexen Reaktionen vorgestellt und experimentell überprüft. Dazu wird zunächst die Kinetik einer geeigneten Modellreaktion - der Dehydratisierung von Äthanol - für einen Festbett- und einen Wirbelschichtkatalysator mit identischer chemischer Zusammensetzung bestimmt. Zur Auswertung von Versuchen mit Wirbelschichtkatalysator im Kreislaufreaktor wird eine neue Methode entwickelt, die Abweichungen vom Verhalten eines idealen Rührkessels ausgleicht und dadurch bei der Parameterermittlung bessere Werte erhalten läßt.

Bei Langzeitversuchen im Festbett und in der Wirbelschicht mit dem Wirbelschichtkatalysator ergeben sich deutliche Unterschiede im Aktivitäts- und Selektivitätsverlauf und im erreichten Plateau dieser Werte. Eine thermogravimetrische Untersuchung der Sorptionseigenschaften zeigt, daß sowohl Wasser als auch Äthanol gut am Katalysator HA-HPV adsorbiert werden und der Sorptionsvorgang langsam abläuft. Durch ein einfaches Porenmodell kann der Sorptionsvorgang gut simuliert werden, wobei die Auswirkungen der Porendiffusion deutlich werden. Die große Sorptionskapazität kann Auswirkungen auf die Gasrückvermischung in der Dichtephase der Wirbelschicht haben - dies wird im Wirbelschichtmodell RK durch die Annahme idealer Vermischung berücksichtigt.

Bei der Auswahl verschiedener existierender und selbst aufgestellter Wirbelschichtmodelle zeigt sich, daß für 3-Phasen-Modelle und für das um eine Filmphase erweiterte 2-Phasen-Modell von Werther der numerische Aufwand zur Lösung der Bilanzgleichungen für beliebige komplexe Reaktionen zu groß ist. Es werden daher 2-Phasen-Modelle mit unterschiedlichem Mischungsverhalten in den Phasen angewendet. In allen Fällen werden die höhenabhängige spezifische Stoffaustauschfläche und der höhenabhängige Blasengasholdup mit den Werther'schen Korrelationen berechnet.

Der Vergleich von experimentell in einem Wirbelschichtreaktor von 5 cm Durchmesser gemessenen Bildungsgraden mit berechneten Werten ergibt:

- 1.) Mit der am Festbettkontakt ermittelten Kinetik lassen sich die Meßwerte nicht adäquat beschreiben.
- 2.) Mit der am Wirbelschichtkontakt bestimmten Kinetik erhält man eine gute Übereinstimmung, wenn diese auf Wirbelschichtbedingungen extrapoliert wird (d.h. die Aktivitätsänderung im Festbett berücksichtigt wird). Die andernfalls auftretenden Abweichungen, insbesondere in der Selektivität, lassen sich auch durch eine Anpassung des Stofftrans-

portkoeffizienten nicht beseitigen.

- 3.) Die Unterschiede in den Voraussagen der Modelle PF und RK sind von untergeordneter Bedeutung im Vergleich zu den Unterschieden durch die verschiedenen kinetischen Parametersätze, die man je nach Katalysatorvorbehandlung - im Festbett oder in der Wirbelschicht - erhält.

Um zwischen Modell PF und RK besser unterscheiden zu können, müssen in Zukunft noch Versuche bei sehr hohen Umsätzen gefahren werden, sowie bei möglichst kleinen Partialdrucken, da dann die scheinbare Reaktionsordnung erhöht wird.

10. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Abhyankar, S.; : Can. J. of Chem. Eng., 57 (1979), S. 481
Doraiswamy, L.K.
- /2/ Arai, H.; : J. of Cat. , 9 (1967), S. 416
Saito, J.;
Yoneda, Y.;
Take, J.I.
- /3/ Arai, H.; : J. of Cat., 10 (1968), S. 128
Saito, J.;
Yoneda, Y.
- /4/ Avedesian, M.M.; : Trans. Instn. Chem. Engrs., 51 (1973),
Davidson, J.R. S. 121
- /5/ Bauer, W.; : Einfluss der Gasverteilerkonstruktion auf
Stoffaustausch und Reaktionsverhalten
flacher Wirbelschichten, Dissertation,
Erlangen 1980
- /6/ Berty, J.M.; : Catal. Rev. Sci. Eng., 20 (1979), S. 75
- /7/ Böck, W.; : Die Erzeugung von Äthylen aus Äthanol,
Diplomarbeit am Inst. f. Techn.Chemie I,
Erlangen 1980
- /8/ Brauer, H.; : Stoffaustausch einschließlich chemischer
Reaktionen, Sauerländer Verlag,
Frankfurt a.M., 1971
- /9/ Broucek, J.; : Dissertation, Erlangen 1984, in Vorberei-
tung
- /10/ Butt, J.B.; : AIChE, 8 (1962), S. 42
Bliss, H. ;
Walker, C.A.
- /11/ Buzzi-Ferraris, G.; : Chem. Eng. Sci., 38 (1983), S. 225
Forzatti, P.
- /12/ Bywater, R.J.; : AIChE Symp. Ser., 74 (1978), S. 126
- /13/ Chiba, T.; : Chem. Eng. Sci., 25 (1970), S. 1375

- /14/ Dabrowski, J.E.; : J. of Cat., 18 (1970)
Butt, J.B.;
Bliss, H.
- /15/ Davidson, J.F.; : Fluidized Particles, Cambridge University
Harrison, D. Press, 1963
- /16/ De Boer, J.H. et al.; : J. of Cat., 7 (1967), S. 163
- /17/ Dechema-Handbuch; : Planung und Auswertung von Versuchen zur
Erstellung mathematischer Modelle
- /18/ DRP 437 970 (1922)
- /19/ Emig, G.; : Chem.-Ing.-Techn., 17 (1975), S. 717
Hofmann, H.
- /20/ Emig, G.; : Comp. & Chem. Eng., 3 (1979), S. 143
Wohlfahrt, K.;
Hoffmann, U.
- /21/ Emmett, P.H.; : Catalysis, Vol. VII, (1960), S. 93
Winfield, M.E.
- /22/ Ergun, S.; : Chem. Eng. Progr., 48 (1948), S. 84
- /23/ Ernst, C.J.; : Die Bestimmung kinetischer Parameter der
Methanoloxidation an einem Eisen-Molybdän-
Titan-Oxidkontakt in einem Kreislaufreak-
tor, Dissertation, Erlangen 1976
- /24/ Figueras-Rocca, F.; : J. of Cat., 14 (1969), S. 107
De Mourgues, L.;
Trambouze, Y.
- /25/ Forsythe, G.E.; : Computer Methods for Mathematical Computa-
Malcolm, M.A.; tions, Prentice Hall, 1979
Moler, C.B.
- /26/ Geldart, D.; : Chemistry and Industry, (1967), S. 1474
- /27/ Geldart, D.; : Powder Technol., 7 (1973), S. 285
- /28/ Grace, J.R.; : ACS Symp. Ser., 168 (1981), S. 1
- /29/ Grace, J.R.; : in Geldart, D., ' Gas Fluidization ',
Kapitel 11, Wiley, N.Y., 1982
- /30/ Hauffe, K.; : Adsorption - Eine Einführung in die Pro-
Morrison, R.S. bleme der Adsorption, De Gruyter,
Berlin 1974
- /31/ Holcomb, W.F.; : Combustion, 48 (1977), S. 31

- /32/ Jain, J.R.; : Tetrahedron Letters, 11 (1965), S. 675
Pillai, L.N.;
- /33/ Jankowski, H.; : Chem. Techn., 30 (1978), S. 441
Nelles, J. et al. : " , 30 (1978), S. 555
" , 31 (1979), S. 15
" , 31 (1979), S. 177
" , 31 (1979), S. 291
- /34/ Kaiser, R.; : Gas-Chromatographie, Bd. 1, Bibliogra-
phisches Institut, Mannheim 1962
- /35/ Kato, K.; : Chem. Eng. Sci., 24 (1969), S. 1351
Wen, C.Y.
- /36/ Knözinger, H.; : J. of Cat., 3 (1964), S. 554
Köhne, R.
- /37/ Knözinger, H.; : J. of Cat., 5 (1966), S. 264
Köhne, R.
- /38/ Knözinger, H.; : Z. f. Phys. Chem., N.F., 54 (1967), S. 136
Ress, E.
- /39/ Knözinger, H.; : J. of Cat., 28 (1973), S. 69
Kochloefl, K.;
Meyer, W.
- /40/ Knözinger, H.; : Z. f. Phys. Chem., N.F., 48 (1966), S. 151
- /41/ Kunii, D.; : ' Fluidization Engineering ', Wiley, N.Y.
Levenspiel, O. 1969
- /42/ Löwe, A.; : Chem.-Ing.-Techn., 54 (1982), S. 755
- /43/ Luft, G.; : Chem.-Ing.-Techn., 41 (1969), S. 667
Herbertz, H.A.
- /44/ Mao, Q.M.; : in Doraiswamy, L.K.; Mashelkar, R.A.,
Potter, E. Frontiers in Chemical Reaction Engi-
neering, Wiley Eastern Ltd., New Delhi
1984
- /45/ Marquardt; : Soc. Ind. Appl. Math., 11 (1963), S. 431
- /46/ May, W.G.; : Chem. Eng. Progr., 55 (1959), S. 49
- /47/ Murray, J.D.; : J. Fluid. Mech., 22 (1965), S. 57
- /48/ Nealder; : Comp. J., 7 (1965), S. 308
Mead; -
- /49/ Orcutt, J.C.; : Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., 58 (1962),
S. 1

- /50/ Padmanabhan, V.R.; : J. of Cat., 24 (1972), S. 89
Eastburn, F.J.
- /51/ Panteleev, V.A.; : Kinetik und Catalyse, 22 (1981), S. 822
Beskov, V.S.
- /52/ Partridge, B.A.; : Trans. Instn. Chem. Engrs., 44 (1966),
Rowe, P.N. S. 335
- /53/ Peters, M.H.; : Chem. Eng. Sci., 37 (1982), S. 553
Fan, L.S.;
Sweeney,
- /54/ Pines, H.; : Adv. in Cat., 16 (1966), S. 49
Manassen, J.
- /55/ Reid, R.C.; : ' The Properties of Gases and Liquids ',
Prausnitz, J.M.; MacGraw Hill, N.Y. 1976
Sherwood, T.K.;
- /56/ Röttenbacher, L.; : Untersuchung der Kinetik der Äthanolde-
hydratisierung,
Diplomarbeit am Inst. f. Techn. Chemie I,
Erlangen 1982
- /57/ Schilling, H.D.; : Chem.-Ing.-Techn., 51 (1979), S. 184
- /58/ Schönauer, W.; : SLDGL - Programmpaket zur selbstadapti-
ven Lösung von Differentialgleichungen,
Karlsruhe
- /59/ Schügerl, K.; : Chem. Ztg., 96 (1972), S. 265
- /60/ Simon, E.J.; : Pharm. Ind., 38 (1976), S. 1081
- /61/ Sitzmann, W.; : Dissertation, Hamburg 1985, in Vorberei-
tung
- /62/ Solomon, H.J.; : I: & E.C. Fundamentals, 6 (1967), S. 325
Bliss, H.;
Butt, J.B.
- /63/ Swaaij, W. v.; : Investigation of Ozone Decomposition in
Zuiderweg, F.J. Fluidized Beds on the Basis of a Two-
Phase Model, Proc. V. Europ. Symp. on
Chem. React. Engng., Amsterdam (1972),
B9

- /64/ Toei, R.; : AIChE Symp. Ser., 69 (1973), S. 18
- /65/ VDI-Wärmeatlas; : Dissertation, Erlangen 1984, in Vorbereitung
- /66/ Vieweg, M.; : Chem. Eng. Sci., 38 (1983), S. 1346
- /67/ Villadsen, J.;
Wedel, S. : Chem. Ztg., 8 (1967), S. 325
- /68/ Wandrey, C.;
Renken, A. : Zur Kinetik der Dehydratisierung von Äthanol an γ - Al_2O_3 , Diplomarbeit am Inst. f. Techn. Chem., Hannover 1970
- /69/ Wandrey, C.; : Parameterermittlung von Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen durch Versuche bei kleinen und mittleren Kreislaufverhältnissen, Diplomarbeit am Inst. f. Techn. Chemie I, Erlangen 1983
- /70/ Weingart, G.; : in Frankenburg, W.G., 'Advances in Catalysis, Bd. 6', Academic Press, 1954
- /71/ Weisz, P.B.;
Prater, C.D. : AIChE J., 28 (1982), S. 117
- /72/ Wen, L.Y.;
Chen, L.H. : AIChE J., 28 (1982), S. 1019
- /73/ Wen, L.Y.;
Chen, L.H. : Int. J. Multiphase Flow, 1 (1973), S. 103
- /74/ Werther, J.;
Molerus, O. : Int. J. Multiphase Flow, 1 (1973), S. 123
- /75/ Werther, J.;
Molerus, O. : VDI-Berichte, Nr. 260, (1976), S. 233
- /76/ Werther, J.; : Chem.-Ing.-Techn., 49 (1977), S. 777
- /77/ Werther, J.; : Chem.-Ing.-Techn., 50 (1978), S. 662
- /78/ Werther, J.;
Holighaus, R. : Chem.-Ing.-Techn., 50 (1978), S. 850
- /79/ Werther, J.; : Chem.-Ing.-Techn., 52 (1980), S. 106
- /80/ Werther, J.;

- /81/ Werther, J.; : Hydrodynamics and Mass Transfer between the Bubble and Emulsion Phases in Fluidized Beds of Sand and Cracking Catalyst, Paper, presented at the Int. Fluidization Confer., Tokio, Japan, 1983

11. SYMBOLVERZEICHNIS

Lateinische Buchstaben		Einheit
A	: Peakfläche	gerätespezifisch
A	: Stoßfaktor	verschieden
A	: Oberfläche	m^2
A_t	: Querschnittsfläche der Wirbelschicht	m^2
A_{bc}	: Stoffaustauschfläche zwischen Bubble- und Cloudphase	m^2
a	: relative Aktivität	-
a	: volumenbezogene Stoffaustauschfläche	m^{-1}
B	: Broensted-saures Zentrum	-
b	: Hilfsgröße (3.16)-(3.19)	-
b	: Parameter	-
c	: Hilfsgröße (3.16)-(3.19)	-
c	: Oberflächenkonzentration	$mol\ m^{-2}$
c	: Volumenkonzentration	$mol\ m^{-3}$
c_p	: Wärmekapazität	$J\ mol^{-1}K^{-1}$
D_{ax}	: Axialdispersionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$
D	: Diffusionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$
d	: Hilfsgröße (3.16)-(3.19)	-
d_K	: Korndurchmesser	m
d_R	: Kreislaufreaktordurchmesser	m
d_t	: Wirbelschichtdurchmesser	m
d_v	: Blasendurchmesser	m
E	: Aktivierungsenergie	$J\ mol^{-1}K^{-1}$
E'	: mod. Aktivierungsenergie	K
E	: chem. Beschleunigungsfaktor	-
F	: rel. Fehler	-
F	: Zielfunktion	-
f	: Restanteil	-
f(...)	: Funktion von (...)	-
f	: Eichfaktor	-
H	: Höhe der Wirbelschicht	m
ΔH	: Reaktionsenthalpie	$J\ mol^{-1}$
H_a	: Hatta-Zahl	-
h	: Höhenkoordinate	m

i	:	allg. für Spezies	-
K	:	Sorptionsgleichgewichtskonstante	Pa ⁻¹
K	:	Zentrengleichgewichtskonstante allg.	verschieden
K _s	:	Zentrengleichgewichtskonstante für $2S \rightleftharpoons B + H_2O$	mol Pa ⁻¹ m ⁻²
K _{bc}	:	Stofftransportkoeffizient b-c	ms ⁻¹
K _{cd}	:	" c-d	ms ⁻¹
K _{bd}	:	" b-d	ms ⁻¹
k	:	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	verschieden
k	:	Oberflächenreaktionsgeschwindigkeitskonstante	verschieden
k _g	:	Stofftransportkoeffizient bezogen auf Leerrohrquerschnitt	ms ⁻¹
L	:	Länge der Pore	m
L	:	Dicke der Katalysatorschüttung im Kreislaufreaktor	m
l	:	Längskoordinate	m
M	:	Molekulargewicht	kg kmol ⁻¹
m	:	Masse	kg
n	:	Molzahl	mol
P	:	Gesamtdruck	Pa
p	:	Partialdruck	Pa
q	:	Volumenstrom	m ³ s ⁻¹
R	:	Gaskonstante (8,3143 J mol ⁻¹ K ⁻¹)	
R	:	Stoffänderungsgeschwindigkeit	kmol kg ⁻¹ s ⁻¹
r	:	Aquivalentreaktionsgeschwindigkeit	kmol kg ⁻¹ s ⁻¹
r _p	:	Porenradius	m
S ⁺	:	Broensted-saures Zentrum	-
S _{BET}	:	BET-Oberfläche	m ² g ⁻¹
T	:	Temperatur	K
(°C nur, wenn angegeben)			
T _{ij}	:	T-Kriterium zur Unterscheidung zwischen Modell i und Modell j .	-
T	:	Zeitintervall bei Integration	s
t	:	Zeit	s
u	:	Gasgeschwindigkeit auf Leerrohrquerschnitt bezogen	m/s
V	:	Volumen	m ³

V_p	:	Porenvolumen	m^3
$\dot{V}_q$	:	Stoffaustauschvolumenstrom	m^3/s
$\dot{V}_t$	:	Nettostoffaustauschvolumenstrom durch Diffusion	m^3/s
x	:	Molenbruch	-
y	:	Querkoordinate	m
$\hat{y}_{i(j)}$	:	Modellantwort des i-ten (j-ten) Modells	verschieden

<u>Griechische Buchstaben</u>		Einheit
Klein:		
α	: Rücklaufverhältnis	-
α	: Stoffaustauschkoeffizient (auf Wirbelschichtvolumen bezogen), Kap. 6.1	s^{-1}
β_{hi}	: Element-Spezies-Matrix	-
δ	: Molzahländerung	-
δ	: Filmdicke	m
δ'	: Volumenstromänderung	-
ϵ	: Fehlerschranke	-
ϵ	: Porosität	-
ϵ_p	: Partikelporosität	-
η	: Zähigkeit	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$
λ	: Wärmeleitfähigkeit	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$
ν	: Viskosität	$m^2\ s^{-1}$
$\underline{v_{ij}}$	: Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten	-
ϱ	: Wahre Dichte	$kg\ m^{-3}$
ϱ_s	: Scheindichte	$kg\ m^{-3}$
$\varrho_{Schütt}$	: Schüttdichte	$kg\ m^{-3}$
σ^2	: Versuchsvarianz	-
$\sigma^2_{i(j)}$	: Varianz des i-ten (j-ten) Modells	-
τ	: normierte Zeit	-
$\psi_{S(B)}$	: Anteil der sauren (basischen) Zentren	-
groß:		
θ	: Belegungsgrad	-
θ'	: Belegungsgrad bezogen auf Zentrengesamt-konzentration	-

Indices

hochgestellt:

alt	:	Zur Kennzeichnung bei Iterationsverfahren
K	:	Iterationszähler
m	:	Modifiziertes Auswertverfahren
n	:	Normales Auswertverfahren
n	:	Reaktionsordnung
neu	:	Zur Kennzeichnung bei Iterationsverfahren

tiefgestellt

+1	:	in, für...Reaktion +1 des Reaktionsschemas Abb.2.1
-1	:	" -1 "
2	:	" 2 "
3	:	" 3 "
4	:	" 4 "
a	:	Austritt aus der Katalysatorschüttung des Kreislaufreaktors
ads	:	Adsorption
b	:	Bubblephase
c	:	Cloudphase
d	:	DensePhase
des	:	Desorption
e	:	Eintritt in die Katalysatorschüttung des Kreislaufreaktors
f	:	Filmphase
g	:	Gasphase
i	:	allg. für Spezies
j	:	allg. für Reaktion
l	:	Versuchsnummer
mf	:	bei Minimalfluidisationsbedingungen
n	:	n-te Zelle
o	:	am Eintritt, im Feed
o	:	Gesamt...
z	:	Zentrum

zb	:	belegtes Zentrum
zf	:	freies Zentrum
A	:	Äthanol
A	:	für Katalysator, Geldart Typ A
AB	:	Äthanol, basisch adsorbiert
AS	:	Äthanol, sauer adsorbiert
B	:	Basisches Zentrum
B	:	für Katalysator, Geldart Typ B
E	:	Diäthyläther (Ether)
ES	:	Diäthyläther, sauer adsorbiert
I	:	Stickstoff (Inert)
Kat	:	Katalysator
NS	:	Nichtschlüsselkomponente
O	:	Äthylen (Olefin)
S	:	Schlüsselkomponente
S	:	Saures Zentrum
W	:	Wasser
WS	:	Wasser, sauer adsorbiert
WB	:	Wasser, basisch adsorbiert

Sonderzeichen

$\dot{_}$	:	Ableitung nach der Zeit
$\Delta_$	:	Änderung
$\underline{_}$	:	Vektor, falls lateinischer Buchstabe
$\overline{_}$	:	Matrix, falls griechischer Buchstabe
$\bar{_}$	:	Mittelwert
$\hat{_}$	:	Berechneter Wert, Modellwert
$\check{_}$	:	Normierter Wert

A 1: ABLEITUNG VON MODELL LH UND MODELL LH2a) Modell LH

Modellannahmen:

- 1) Bei der Ätherbildung reagieren 2 adsorbierte Äthanolmoleküle miteinander.
- 2) Bei der Äthylenbildung reagiert ein adsorbiertes Äthanolmolekül.
- 3) Bei der Dissoziation des Äthers reagiert ein adsorbiertes Äthermolekül mit einem weiteren Zentrum unter Dissoziation des Äthers.
- 4) Es wird eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Zentren getroffen.
- 5) Die Stofftransport- und Sorptionsvorgänge sind nicht limitierend, d.h. die Oberflächenreaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.
- 6) Für die Sorptionsgleichgewichte gelten die Langmuir'schen Sorptionsisothermen.
- 7) An den aktiven Zentren können Äthanol, Diäthyläther und Wasser adsorbiert werden.

Ist θ der Anteil der freien Zentren und θ_i der Anteil der mit Spezies i belegten Zentren, so gilt:

$$\theta + \sum_i \theta_i = 1 \quad (A1.1)$$

Für die einzelnen Spezies gilt / 19 /:

$$\theta_i = K_i p_i \theta \quad (A1.2)$$

Einsetzen von (A1.2) in (A1.1) ergibt:

$$\theta = \frac{1}{1 + \sum_i K_i p_i} \quad (A1.3a)$$

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_i K_i p_i} \quad (A1.3b)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für die Oberflächenreaktionen sind:

$$r_1 = \bar{k}_{+1} \cdot \theta_A^2 - \bar{k}_{-1} \cdot \theta_E \theta_W \quad (\text{A1.4a})$$

$$r_2 = \bar{k}_2 \cdot \theta_A \quad (\text{A1.4b})$$

$$r_3 = \bar{k}_3 \cdot \theta_E \quad (\text{A1.4c})$$

Durch Einsetzen von (A1.3b) erhält man die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen als Funktion der Partialdrucke der Spezies in der den Katalysator umgebenden Gasphase:

$$r_1 = \frac{\bar{k}_{+1} K_A^2 \cdot p_A^2 - \bar{k}_{-1} \cdot K_E K_W p_E p_W}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)^2} \quad (\text{A1.5a})$$

$$r_2 = \frac{\bar{k}_2 \cdot K_A p_A}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)} \quad (\text{A1.5b})$$

$$r_3 = \frac{\bar{k}_3 \cdot K_E p_E}{(1 + K_A p_A + K_W p_W + K_E p_E)^2} \quad (\text{A1.5c})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind also:

$$\bar{k}_{+1} = \tilde{k}_{+1} \cdot K_A^2 \quad (\text{A1.6a})$$

$$\bar{k}_{-1} = \tilde{k}_{-1} \cdot K_E K_W \quad (\text{A1.6b})$$

$$\bar{k}_2 = \tilde{k}_2 \cdot K_A \quad (\text{A1.6c})$$

$$\bar{k}_3 = \tilde{k}_3 \cdot K_E \quad (\text{A1.6d})$$

b) Modell LH2

Modellannahmen:

- 1) Die Ätherbildung erfolgt durch Reaktion eines an einem sauren Zentrum S adsorbierten Äthanolmoleküls mit einem an einem basischen Zentrum B adsorbierten Äthanolmolekül.
- 2) An den sauren Zentren S sind außerdem noch Diäthyläther und Wasser adsorbiert.
- 3) An den basischen Zentren B werden Äthanol und Diäthyläther adsorbiert.
- 4) Die Äthylenbildung erfolgt nur unter Beteiligung von sauren Zentren S.
- 5) Bei der Dissoziation des Diäthyläthers ist ein saures und ein basisches Zentrum beteiligt.
- 6) Für die Sorptionsgleichgewichte gelten die Langmuir'schen Sorptionsisothermen.
- 7) Die Anzahl der sauren und der basischen Zentren ist konstant.
- 8) Die Oberflächenreaktionen sind geschwindigkeitsbestimmend.

Auch hier gelten (A1.3a) und (A1.3b) jeweils für die sauren Zentren S und die basischen Zentren B.

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für die Oberflächenreaktionen sind:

$$r_1 = \bar{k}_{+1} \theta_{AS} \theta_{AB} - \bar{k}_{-1} \theta_{ES} \theta_{WB} \quad (\text{A1.7a})$$

$$r_2 = \bar{k}_2 \theta_{AS} \quad (\text{A1.7b})$$

$$r_3 = \bar{k}_3 \theta_{ES} \theta_B \quad (\text{A1.7c})$$

Analog wie bei Modell LH werden dann die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen abgeleitet.

$$r_1 = \frac{\bar{k}_{+1} K_{AS} K_{AB} p_A^2 - \bar{k}_{-1} K_{ES} K_{WB} p_E p_W}{(1 + K_{AS} p_A + K_{WS} p_W + K_{ES} p_E) (1 + K_{AB} p_A + K_{WB} p_W)} \quad (\text{A1.8a})$$

$$r_2 = \frac{\bar{k}_2 K_{AS} p_A}{(1 + K_{AS} p_A + K_{WS} p_W + K_{ES} p_E)} \quad (\text{A1.8b})$$

$$r_3 = \frac{\bar{k}_2 K_{ES} p_E}{(1 + K_{AS} p_A + K_{WS} p_W + K_{ES} p_E) (1 + K_{AB} p_A + K_{WB} p_W)} \quad (\text{A1.8c})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind dann:

$$k_{+1} = \bar{k}_{+1} K_{AS} K_{AB} \quad (\text{A1.9a})$$

$$k_{-1} = \bar{k}_{-1} K_{ES} K_{WB} \quad (\text{A1.9b})$$

$$k_2 = \bar{k}_2 K_{AS} \quad (\text{A1.9c})$$

$$k_3 = \bar{k}_3 K_{ES} \quad (\text{A1.9d})$$

A 2: AUSLEGUNG DES WÄRMETAUSCHERS UND KÜHLERS

Die Berechnungen erfolgen für Luft, da das Reaktionsgas ca. 80 mol% N_2 (als Inert) enthält und für Luft die Stoffwerte genau tabelliert sind. Sämtliche Gleichungen sind dem VDI-Wärmeatlas / 65 / entnommen.

a) Wärmetauscher

P	=	1.10 E5
T _{ein}	=	443
T _{aus}	=	703
T _w	=	713
d _{Rohr}	=	0.009

b) Kühler

1.10 E5	Pa
703	K
443	K
373	K
0.009	m

Der von der Kreisgaspumpe geförderte Volumenstrom beträgt:

$$\dot{V} (573 \text{ K}, 1.10 \text{ E5 Pa}) = 0.97 \text{ E-3 m}^3/\text{s}$$

Die Stoffdaten bei 573 K und 1.10 E5 Pa sind:

c _p	=	1.046	kJ/(kgK)
ρ	=	0.668	kg/m ³
λ	=	.459 E-1	W/(mK)
ν	=	.481 E-4	m ² /s
Pe	=	.67	

Berechnung:

	a)	b)
Ann.: l	= 2.5	1.0 m
$\frac{d_{\text{Rohr}}}{l}$	= 3.6 E-3	0.009 -

$$\begin{aligned}
 \Delta T_{\ln} &= \frac{(T_w - T_{\text{ein}}) - (T_w - T_{\text{aus}})}{\ln \frac{(T_w - T_{\text{ein}})}{(T_w - T_{\text{aus}})}} = 78.9 \quad 167.7 \quad \text{K} \\
 w &= \frac{\dot{V}}{A_{\text{Rohr}}} = 15.2 \quad 15.2 \quad \text{m/s} \\
 Re &= 2850 \quad 2850 \quad - \\
 Nu &= 8.97 \quad 9.14 \quad - \\
 \alpha &= \frac{Nu \cdot \lambda}{d_{\text{Rohr}}} = 45.7 \quad 46.6 \quad \text{W/(m}^2\text{K)} \\
 \dot{q} &= \alpha \cdot \Delta T_{\ln} = 3605 \quad 7819 \quad \text{W/m}^2 \\
 \dot{Q} &= c_p \cdot \dot{V} \cdot \rho \cdot T = 176 \quad 176 \quad \text{W} \\
 A &= \frac{\dot{Q}}{\dot{q}} = 0.049 \quad 0.023 \quad \text{m}^2 \\
 l &= A / (\pi d_{\text{Rohr}}) = 1.73 \quad 0.80 \quad \text{m}
 \end{aligned}$$

Als Sicherheitsfaktor wurde 2.5 gewählt, damit auch Gemische anderer Zusammensetzung noch entsprechend aufgeheizt bzw. abgekühlt werden können, die tatsächliche Länge der Wärmetauscherschlange ist 4 m, die der Kühlschlange 2 m.

A 3: ANALYSEBEDINGUNGEN UND EICKURVEN FÜR DEN GC

Das Analysenprogramm zur Säulenschaltung I ist in Tab. A3.1 zusammengestellt, zu Schaltung IIa in Tab. A3.2 und zu Schaltung IIb in Tab. A3.3. Die für Analysen mit Schaltung IIa gemessenen Eichgeraden und zugehörigen Eichfaktoren zeigt für die gasförmigen Komponenten Abb. A3.1 und für die flüssigen Komponenten Abb. A3.2.

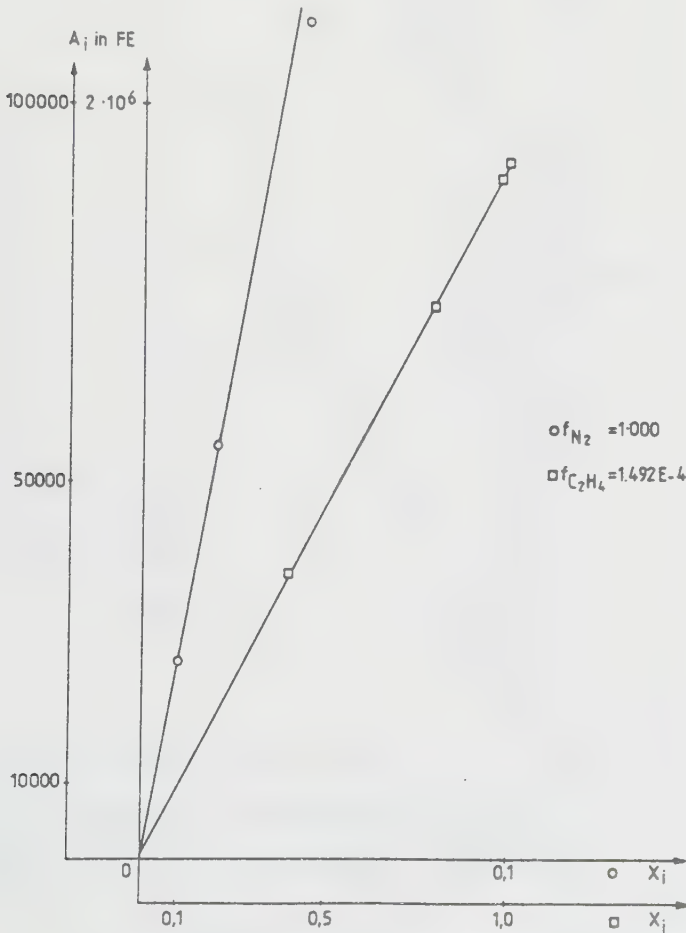


Abb. A3.1 Eichgeraden für die gasförmigen Spezies.

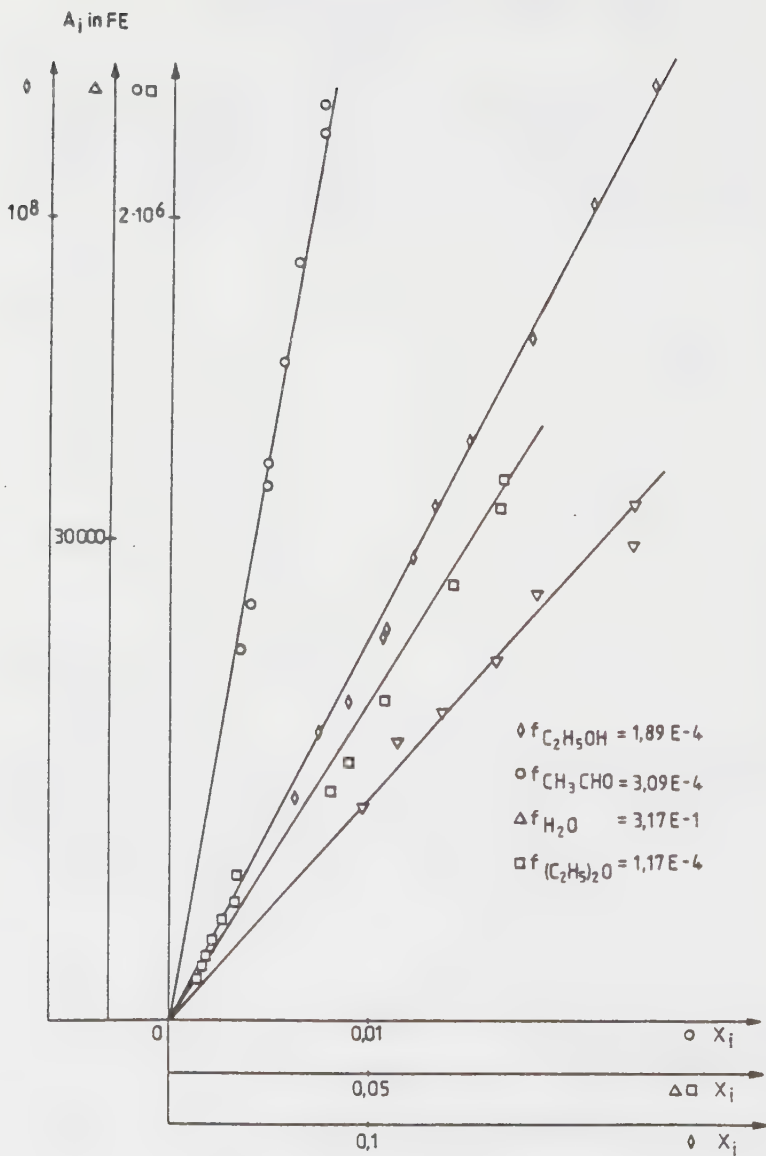


Abb. A3.2. Eichgeraden für die flüssigen Spezies.

TEMP1 150 150
 TIME1 6.5
 RATE 8.00
 TEMP2 205
 TIME2 10.0
 INJ TEMP 250 250
 FID TEMP 250 250
 TCD TEMP 250 250
 OVEN MAX 250

CHT SPD 0.40
 ATTN 2 5
 TCD SGNL +B
 SLP SENS 0.20
 AREA REJ 50
 FLOW A 34
 FLOW B 35
 OPTN 0
 1.8 VLV/EXT 1
 1.8 CHT/SPD 1.00
 3.4 VLV/EXT- 1
 3.4 VLV/EXT 2
 3.4 FID SGNL +B
 3.4 ATTN 2 14
 3.4 SLP SENS 10.00
 3.4 AREA REJ 1000
 3.4 ZERO
 4.6 TCD SGNL +B
 4.6 ATTN 2 6
 4.6 SLP SENS 0.20
 4.6 AREA REJ 50
 4.6 CHT SPD 0.40
 4.6 ZERO
 6.5 FID SGNL +B
 6.5 ATTN 2 14
 6.5 SLP SENS 10.00
 6.5 AREA REJ 1000
 6.5 VLV/EXT 1
 6.5 ZERO

Tab. A3.1

Analysenprogramm für Säulen-
 schaltung I

TEMP1 142 142
 TIME1 3.4
 RATE 20.00
 TEMP2 212
 TIME2 10.0
 INJ TEMP 250 250
 FID TEMP 250 250
 TCD TEMP 250 250
 OVEN MAX 250

CHT SPD 0.00
 ATTN 2 7
 TCD SGNL A
 SLP SENS 2.20
 AREA REJ -
 FLOW A 59
 FLOW B 30
 OPTN 0
 0.1 VLV/EXT 3
 0.1 VLV/EXT 1
 0.4 VLV/EXT- 3
 0.4 VLV/EXT- 1
 0.6 CHT SPD 1.60
 0.6 AREA REJ 400
 1.6 FID SGNL A
 1.6 ATTN 2 12
 1.6 SLP SENS 20.00
 1.6 AREA REJ 2000
 1.6 ZERO
 2.3 TCD SGNL A
 2.3 ATTN 2 6
 2.3 AREA REJ 200
 2.3 SLP SENS 0.50
 2.3 ZERO
 2.4 CHT SPD 1.00
 3.3 FID SGNL A
 3.3 ATTN 2 13
 3.3 SLP SENS 8.00
 3.3 AREA REJ 2000
 3.3 ZERO
 3.5 CHT SPD 0.50
 12.0 STOP

Tab. A3.2

Analysenprogramm für Säulen-
 schaltung IIa

TEMP1	145	145
TIME1	2.8	
RATE	30.00	
TEMP2	175	
TIME2	10.0	
INJ TEMP	250	250
FID TEMP	250	250
TCD TEMP	250	250
OVEN MAX	250	
CHT SPD	0.00	
ATTN 2	8	
TCD SGNL	A	
SLP SENS	2.50	
AREA REJ	200	
FLOW A	65	
FLOW B	39	
OPTN	0	
0.1	VLV/EXT	3
0.1	VLV/EXT	1
0.4	VLV/EXT-	3
0.4	VLV/EXT-	1
0.5	CHT SPD	1.60
1.8	CHT SPD	0.80
1.8	SLP SENS	0.50
1.8	ATTN 2	6
3.0	CHT SPD	0.00
5.0	CHT SPD	0.40
5.0	ZERO	
7.0	SLP SENS	0.10
12.0	STOP	

Tab. A3.3

Analysenprogramm für Säulen-
schaltung IIB

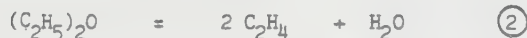
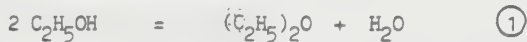
A 4: DOKUMENTATION ZUM PROGRAMM RATES ZUR VERSUCHSAUSWERTUNG

Zur Bilanzierung werden folgende Daten benötigt:

1) Element-Spezies-Matrix:

$$\begin{array}{c}
 \text{C} \\
 \text{H} \\
 \text{O} \\
 \text{N}
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 \text{A} & \text{O} & \text{W} & \text{E} & \text{I} \\
 2 & 2 & 0 & 4 & 0 \\
 6 & 4 & 2 & 10 & 0 \\
 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 2
 \end{pmatrix}
 : \underline{\beta_{hi}}$$

2) Satz an Schlüsselreaktionen:



3) Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten der Schlüssel- und Nichtschlüsselkomponenten:

$$\begin{array}{c}
 \text{A} \\
 \text{O}
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 1 & 2 \\
 -2 & 0 \\
 0 & 2
 \end{pmatrix}
 : \underline{v_{ij,S}}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{W} \\
 \text{E} \\
 \text{I}
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 1 & 1 \\
 1 & -1 \\
 0 & 0
 \end{pmatrix}
 : \underline{v_{ij,NS}}$$

4) Inverse der Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten der Schlüsselkomponenten.

$$\begin{pmatrix}
 +0,5 & 0 \\
 0 & -0,5
 \end{pmatrix}
 : \underline{(v_{ij,S})^{-1}}$$

Im Programm bedeuten:

NK: Anzahl aller Spezies

NU: Anzahl der Schlüsselkomponenten

L: Anzahl der Elemente

Zusammenstellung der Gleichungen zur Versuchsauswertung
mit dem Programm RATES

RATES	Programmname
READ...	Einlesen der Daten ($\dot{m}_i$, M_i , T_e , T_a , P_e , P_a ,)
ST = 0	Steuerparameter
$\dot{n}_{i0} = \dot{m}_i / M_i$	i=1,NK Eintrittsmolenströme
$\dot{n}_0 = \sum \dot{n}_{i0}$	Gesamteintrittsmolenstrom
$x_{i0} = \dot{n}_{i0} / \dot{n}_0$	i=1,NK Eintrittsmolenbrüche
CALL ECHOP	Ausschreiben der Eingabewerte
$\dot{m} = \sum \dot{m}_i$	Gesamtmassenstrom
②	Sprungmarke
IF : ST = 0	
THEN: CALL INERT	N_2 -Molenstrom aus dem Analysen-
ENDIF	ergebnis
$M_0 = \sum x_{i0} M_i$	mittleres Molekulargewicht des Feed
$M_p = \sum x_i M_i$	mittleres Molekulargewicht des Produkts
$\dot{n}_p = \dot{m} / M_p$	Gesamtaustrittsmolenstrom
$\dot{n}_i = x_i \dot{n}_p$	i=1,NK Austrittsmolenströme
$r_i = (\dot{n}_i - \dot{n}_{i0}) / m_{\text{Kat.}}$	i=1,NK Stoffänderungsgeschwindigkeiten
$\delta = M_0 / M_p$	relative Molzahländerung
$H1 = \sum \beta_{hi} (\dot{n}_i - \dot{n}_{i0})$	i=1,L Atomare Molbilanz
$H2 = \sum \beta_{hi} \dot{n}_{i0}$	i=1,L Eintrittsmolenströme der Elemente
IF : i $\neq$ L oder x NK $\neq$ 0	i=1,L
THEN : $\Delta_i = H1/H2 \times 100$	Rel. Fehler der atomaren Molbilanz
ENDIF	
$\Delta \dot{n}_i = \dot{n}_i - \dot{n}_{i0}$	i=1,NU Molzahländerung der Schlüssel-
	komponenten

$\xi_j = v_{ij,S}^{-1} \cdot \Delta \dot{n}_i$	j=1,NU	Reaktionslaufzahlen
$\Delta \dot{n}_k = v_{kj,NS} \cdot \xi_j$	j=1,NU	Molzahländerung der Nichtschlüsselkomponenten
$\dot{n}_k = \dot{n}_{ko} + \Delta \dot{n}_k$	k=NU+1,NK	Austrittsmolenströme der Nichtschlüsselkomponenten
$x_{bk} = \dot{n}_k / \dot{n}_p$	k=NU+1,NK	Austrittsmolenbrüche der Nichtschlüsselkomponenten
$\Delta = (x_k - x_{bk}) \cdot 100 / x_{bk}$	k=NU+1,NK	Fehler der Austrittsmolenbrüche der Nichtschlüsselkomponenten
CALL QUER		
$p_i = P_a x_i$	i=1,NK	Austrittspartialdrucke der Spezies i
$\bar{p}_i = P \bar{x}_i$	i=1,NK	Über den Reaktor gemittelte Partialdrucke der Spezies i
CALL PRINT		Ausdruck der Ergebnisse
IF : ST = 1		
THEN : CALL MARCD		Ausgabe der für MARCOM benötigten
ENDIF		Daten auf extra File
ST = ST+1		
IF : ST = 1		
THEN : GOTO ②		
ENDIF		
STOP		

SUBROUTINE QUER

$$\bar{T} = 0.5 (T_e + T_a)$$

Mittlere Temperatur

$$\bar{P} = 0.5 (P_e + P_a)$$

Mittlerer Druck

$$b_i = (\delta / (\delta + \alpha)) (x_{iO} / M_O - x_i / M_P) + x_i / M_P$$

$i=1, NK$

$$d_i = 0.5 \cdot (\delta / (\delta + \alpha)) (x_{iO} / \delta - x_i)$$

$i=1, NK$

$$S_b = \sum b_i$$

$$S_d = \sum d_i$$

$$c = (1 + S_d) / S_b$$

$$\bar{x}_i = c \cdot b_i - d_i$$

Über den Reaktor gemittelte
Molenbrüche

Hilfsgrößen

SUBROUTINE INERT

$$\dot{n}_{iO} = \dot{m}_i / M_i$$

 $i=1, NK-1$ Eintrittsmolenströme

$$\dot{n}'_O = \sum \dot{n}_{iO}$$

Gesamteintrittsmolenstrom
(ohne Inert)

$$x'_{iO} = \dot{n}_{iO} / \dot{n}'_O$$

 $i=1, NK-1$ Eintrittsmolenbrüche (ohne Inert)

$$x'_i = x_i / (1 - x_{NK})$$

 $i=1, NK-1$ Austrittsmolenbrüche (ohne Inert)

$$M'_O = \sum M_i x'_{iO}$$

Mittl. Molekulargewicht des Feed
(ohne Inert)

$$M'_P = \sum M_i x'_i$$

Mittl. Molekulargewicht d. Produktes
(ohne Inert)

$$\dot{m}' = \sum \dot{m}_i$$

Gesamtmassenstrom (ohne Inert)

$$\dot{n}'_P = \dot{m}' / M'_P$$

Gesamtaustrittsmolenstrom
(ohne Inert)

$$\dot{n}_P = \dot{n}'_P / (1 - x_{NK})$$

Gesamtaustrittsmolenstrom

$$\dot{n}_{NK,P} = \dot{n}_P - \dot{n}'_P$$

Molenstrom an Inert

$$\dot{n}_O = \dot{n}'_O + \dot{n}_{NK,P}$$

Gesamteintrittsmolenstrom

$$\dot{n}_{NK,O} = \dot{n}_{NK,P}$$

$$x_{i0} = x'_{i0} \dot{n}'_0 / \dot{n}_0 \quad i=1, NK-1 \quad \text{Eintrittsmolenbrüche. (ohne Inert)}$$

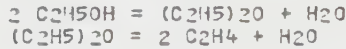
$$x_{NK,0} = \dot{n}_{NK,0} / \dot{n}_0 \quad \text{Eintrittsmolenbruch des Inert}$$

$$\dot{m} = \dot{m}' + \dot{n}_{NK,p} \cdot M_{NK} \quad \text{Gesamtmassenstrom}$$

Beispiel eines Ergebnisausdruckes des Programms RATES

KREISLAUFREAKTOR

REAKTIONEN:



BERECHNUNG DER STOFFAENDERUNGSGESCHWINDIGKEITEN
 UEBERPRUEFUNG DER BILANZEN
 BERECHNUNG VON MITTELWERTE'I

ANZAHL DER KOMPONENTEN	NK	=	5
UNABHAENGIGE KOMPONENTEN	K	=	1 C ₂ H ₅ OH
	K	=	2 C ₂ H ₄
ABHAENGIGE KOMPONENTEN	K	=	3 H ₂ O
	K	=	4 (C ₂ H ₅) ₂ O
	K	=	5 N ₂
FEEDZUSAMMENSETZUNG	XO (1)	=	.519313E-01
	XO (2)	=	0.
	XO (3)	=	.115786E-01
	XO (4)	=	.629162E-03
	XO (5)	=	.935861E+00
GEMESSENE MOLENBRUECHE	X (1)	=	.163400E-01
	X (2)	=	.279300E-01
	X (3)	=	.436800E-01
	X (4)	=	.515000E-02
	X (5)	=	.906900E+00
RUECKLAUFVERHAELTNIS	ALPHA	=	.224900E+02
KATALYSATORMASSE	WKAT	=	.300000E+01
TEMPERATUR			
OBERHALB DER SCHUETTUNG	TEIN	=	.590000E+03
UNTERHALB DER SCHUETTUNG	TAUS	=	.588333E+03
DRUCK			
OBERHALB DER SCHUETTUNG	PEIN	=	.112630E+06
UNTERHALB DER SCHUETTUNG	PAUS	=	.999671E+05

ERGEBNISSE DER BERECHNUNG

MITTLERES MOLEKULARGEWICHT FEED	MGO	=	.288479E+02
MITTLERES MOLEKULARGEWICHT PRODUKT	IGP	=	.280942E+02
MOLZAHLAENDERUNG	DELTA	=	.102633E+01
MOLENSTROM FEED	NO	=	.820482E-03
MOLENSTROM PRODUKT	NP	=	.842494E-03

BILANZEN :

ELEMENTENBILANZ	DELTAM
STOECH. BILANZ	DEL
UEBER STOECH. BILANZ BERECHNETE MOLENBRUECHE	XB

	C	H	O	N
DELTAM	.534759E+01	.496607E+01	.433330E+01	-.494847E+00

	H2O	(C2H5)2O	N2
DEL	.312028E+01	.367870E+02	-.494847E+00
XB	.423583E-01	.376498E-02	.911410E+00

MITTLERE TEMPERATUR	TQUER	=	.589167E+03
MITTLERER DRUCK	PQUER	=	.106299E+06

	R(I)	P(I)	PQ(I)
C2H5OH	-.961412E-05	.163346E+04	.181745E+04
C2H4	.784362E-05	.279208E+04	.290572E+04
H2O	.910004E-05	.436656E+04	.457048E+04
(C2H5)2O	.127421E-05	.514830E+03	.537208E+03
N2	-.126657E-05	.906601E+05	.964676E+05

MIT INERT BERECHNETE EINGANGSMOLENBRUECHE :

XO (1)	=	.545574E-01
XO (2)	=	0.
XO (3)	=	.121645E-01
XO (4)	=	.661002E-03
XO (5)	=	.932615E+00

 ERGEBNISSE DER BERECHNUNG (MIT INERT)

MITTLERES MOLEKULARGEWICHT FEED	MGO	=	.288908E+02
MITTLERES MOLEKULARGEWICHT PRODUKT	MGP	=	.280942E+02
MOLZAHLAENDERUNG	DELTA	=	.102835E+01
MOLENSTROM FEED	NO	=	.780960E-03
MOLENSTROM PRODUKT	NP	=	.803104E-03

BILANZEN :

ELEMENTENBILANZ	DELTAM
STOECHIO. BILANZ	DEL
UEBER STOECH.BILANZ BERECHNETE MOLENBRUECHE	XB

	C	H	O	N
DELTAM	.422212E+00	.585334E-01	-.544653E+00	0.

	H2O	(C2H5)2O	N2
DEL	-.136816E+01	.327824E+01	.391743E-11
XB	.441516E-01	.503528E-02	.906900E+00

MITTLERE TEMPERATUR	TQUER	=	.589167E+03
MITTLERER DRUCK	PQUER	=	.106299E+06

	R(I)	P(I)	PQ(I)
C2H5OH	-.982866E-05	.163346E+04	.182339E+04
C2H4	.747691E-05	.279218E+04	.290572E+04
H2O	.852653E-05	.436656E+04	.457181E+04
(C2H5)2O	-.20659E-05	.514830E+03	.537280E+03
N2	0.	.906601E+05	.964603E+05

A5: BESCHREIBUNG DER VERSUCHSDURCHFÜHRUNGa) Für Katalysator HA 100-5P

Bei der Durchführung der Versuche wurde, um eine gute Reproduzierbarkeit zu erreichen, stets folgende Vorgehensweise eingehalten:

Vorbereitung der Apparatur

- 1 Einfüllen der abgewogenen Katalysatormenge in den Reaktor
- 2 Einbau und Isolierung des Reaktors sowie Überprüfung der Dichtheit der ganzen Apparatur
- 3 Inbetriebnahme des Gaschromatographen
- 4 Aufheizen der gesamten Apparatur auf die gewünschte Temperatur unter Stickstoffspülung, bis stationärer Zustand erreicht ist
- 5 Zugabe des Feed - Beginn der Zeitmessung

Alterung des Katalysators

- 6 Betrieb des Reaktors für ca. 5 Tage bei den in Tab. 4.1 angegebenen Bedingungen

Durchführung der Versuche nach Versuchsplan

- 7 Messung der Temperaturen an den Meßstellen
- 8 Messung des Gesamtdrucks und des Druckverlusts längs der Katalysatorschüttung
- 9 Analyse des Reaktionsprodukts
- 10 Einstellung neuer Werte für die Einstellvariablen
- 11 Abwarten des stationären Zustands, dann

b) Für Katalysator HA-HPV

Bei den Versuchen mit Katalysator HA-HPV entspricht die Vorgehensweise 1 - 5 derjenigen bei Katalysator HA 100-5P. Nach Zugabe des Feed wird sofort mit den Versuchen nach Versuchsplan begonnen, entsprechend 7 - 11, da der Katalysator

HA-HPV bereits in der Wirbelschicht vorbehandelt wurde, und der sich in der Wirbelschicht einstellende stationäre Zustand sich im Festbett möglichst wenig ändern soll. Es wurden jeweils für einen Feedstrom bei verschiedenen Temperaturniveaus die Punkte 7 - 11 abgearbeitet (Dauer 3-4 h). Für jede solche Versuchsserie wird mit 1 begonnen, bis sämtliche Versuchseinstellungen des Versuchsplans abgearbeitet sind.

Vor der Durchführung der Versuche wurde ein dem zu dosierenden Feedstrom angepaßtes Rotameter für die jeweilige Mischung von Äthanol, Diäthyläther und Wasser geeicht.

Die Ergebnisse der besten Versuchsserie am Katalysator HA-HPV sind in der folgenden Tab. A5.1 zusammengefasst.

Tab. A5.1: ERGEBNISSE DER VERSÜCHE AM IN DER WIRBELSCHICHT VORBEHANDELTEN KATALYSATOR HA-HPV

P(I,K):	Partialdruck der Komponente K				in Pa		in mol/(gs)		in K	
R(I,K):	Stoffänderungsgeschwindigkeit der Komponente K				in Pa		in mol/(gs)		in K	
T(I) :	Mittlere Temperatur im Reaktor				in Pa		in mol/(gs)		in K	
K = 1 :	C2H5OH				in Pa		in mol/(gs)		in K	
K = 2 :	C2H4				in Pa		in mol/(gs)		in K	
K = 3 :	H2O				in Pa		in mol/(gs)		in K	
K = 4 :	(C2H5)2O				in Pa		in mol/(gs)		in K	
I :	Nummer der Messung				in Pa		in mol/(gs)		in K	
Nr.	P(I,1)	P(I,2)	P(I,3)	P(I,4)	T(I)	R(I,1)	R(I,2)	R(I,3)	R(I,4)	
1	5.395E+3	4.879E+3	7.496E+3	1.512E+3	6.025E+2	-2.183E-5	1.340E-5	1.971E-5	3.703E-6	
2	7.434E+3	3.073E+3	5.272E+3	1.703E+3	5.888E+2	-1.676E-5	8.211E-6	1.321E-5	4.101E-6	
3	9.476E+3	1.729E+3	3.556E+3	1.562E+3	5.737E+2	-1.188E-5	4.518E-6	8.441E-6	3.631E-6	
4	9.677E+3	5.777E+2	2.089E+3	1.128E+3	5.432E+2	-7.865E-6	1.731E-6	5.378E-6	2.926E-6	
5	9.973E+3	1.182E+3	2.763E+3	1.515E+3	5.585E+2	-1.024E-5	3.156E-6	6.494E-6	3.591E-6	
6	8.815E+3	2.138E+3	4.044E+3	1.817E+3	5.727E+2	-1.400E-5	5.549E-6	9.611E-6	4.263E-6	
7	7.036E+3	3.743E+3	5.763E+3	1.895E+3	5.878E+2	-1.862E-5	9.720E-6	1.408E-5	4.468E-6	
8	5.409E+3	5.968E+3	7.794E+3	1.545E+3	6.033E+3	-2.281E-5	1.555E-5	1.942E-5	3.572E-6	
9	9.624E+3	5.519E+3	6.018E+3	1.644E+2	6.178E+2	-1.442E-5	1.376E-5	1.461E-5	2.035E-7	
10	1.672E+3	4.383E+3	5.102E+3	4.579E+2	6.038E+2	-1.273E-5	1.073E-5	1.208E-5	9.139E-7	
11	2.441E+3	2.924E+3	3.864E+3	7.735E+2	5.892E+2	-1.076E-5	7.251E-6	9.181E-6	1.712E-6	
12	3.492E+3	1.770E+3	2.827E+3	9.642E+2	5.743E+2	-8.451E-6	4.237E-6	6.365E-6	2.102E-6	
13	4.363E+3	9.952E+2	1.906E+3	8.885E+2	5.593E+2	-6.243E-6	2.409E-6	4.212E-6	1.954E-6	
14	5.259E+3	4.998E+2	1.184E+3	7.072E+2	5.433E+2	-4.109E-6	1.207E-6	2.456E-6	1.501E-6	

Nr.	P(I,1)	P(I,2)	P(I,3)	P(I,4)	T(I)	R(I,1)	R(I,2)	R(I,3)	R(I,4)
15	1.304E+4	6.049E+2	1.920E+3	1.209E+3	5.433E+2	-7.540E-6	1.748E-6	4.467E-6	2.939E-6
16	1.206E+4	1.196E+3	2.860E+3	1.611E+3	5.593E+2	-1.121E-5	3.375E-6	6.987E-6	3.989E-6
17	1.048E+4	2.242E+3	4.325E+3	1.990E+3	5.735E+2	-1.609E-5	6.238E-6	1.095E-5	4.981E-6
18	8.157E+3	3.797E+3	6.013E+3	2.052E+3	5.893E+2	-2.169E-5	1.097E-5	1.629E-5	5.373E-6
19	6.133E+3	6.075E+3	8.091E+3	1.746E+3	6.045E+2	-2.721E-5	1.792E-5	2.278E-5	4.593E-6
20	4.470E+3	8.918E+3	1.050E+4	1.144E+3	6.197E+2	-3.217E-5	2.625E-5	2.982E-5	2.811E-6
21	3.971E+3	5.349E+2	1.289E+3	1.352E+3	5.433E+2	-3.875E-6	1.362E-6	3.030E-6	1.156E-6
22	3.340E+3	1.011E+3	1.854E+3	1.543E+3	5.585E+2	-5.705E-6	2.508E-6	4.345E-6	1.540E-6
23	2.732E+3	1.849E+3	2.645E+3	1.556E+3	5.737E+2	-7.428E-6	4.443E-6	6.104E-6	1.451E-6
24	1.978E+3	2.901E+3	3.358E+3	1.202E+3	5.885E+2	-8.966E-6	7.376E-6	8.284E-6	7.678E-7
25	9.181E+3	5.985E+2	1.903E+3	2.617E+3	5.437E+2	-6.042E-6	1.617E-6	4.580E-6	2.030E-6
26	7.805E+3	1.135E+3	2.485E+3	2.761E+3	5.595E+2	-8.864E-6	3.196E-6	6.439E-6	2.735E-6
27	6.725E+3	2.062E+3	3.523E+3	3.152E+3	5.735E+2	-1.259E-5	5.600E-6	9.008E-6	3.517E-6
28	5.635E+3	3.612E+3	5.039E+3	3.019E+3	5.897E+2	-1.580E-5	9.660E-6	1.291E-5	3.027E-6
29	4.201E+3	5.549E+3	6.383E+3	2.374E+3	6.037E+2	-1.903E-5	1.567E-5	1.746E-5	1.654E-6
30	2.901E+3	7.842E+3	7.667E+3	1.434E+3	6.193E+2	-2.214E-5	2.372E-5	2.263E-5	-7.162E-7
31	2.949E+3	9.802E+2	2.675E+3	8.082E+2	5.595E+2	-6.487E-6	2.676E-6	4.068E-6	2.030E-6
32	1.823E+3	1.780E+3	3.604E+3	7.324E+2	5.738E+2	-8.043E-6	4.650E-6	6.180E-6	1.737E-6
33	1.823E+3	2.906E+3	4.572E+3	5.373E+2	5.892E+2	-9.845E-6	7.487E-6	8.544E-6	1.209E-6
34	1.080E+3	3.970E+3	5.273E+3	2.400E+2	6.037E+2	-1.162E-5	1.075E-5	1.104E-5	4.737E-7
35	9.951E+3	4.439E+2	3.650E+3	7.944E+2	5.443E+2	-4.893E-6	1.254E-6	2.969E-6	1.845E-6
36	9.100E+3	9.179E+2	4.474E+3	1.074E+3	5.593E+2	-7.708E-6	2.552E-6	5.094E-6	2.587E-6
37	7.607E+3	1.748E+3	5.556E+3	1.316E+3	5.724E+2	-1.158E-5	4.926E-6	8.315E-6	3.309E-6
38	6.308E+3	3.118E+3	7.121E+3	1.403E+3	5.883E+2	-1.563E-5	8.600E-6	1.230E-5	3.472E-6
39	4.524E+3	5.078E+3	8.721E+3	1.128E+3	6.042E+2	-2.017E-5	1.446E-5	1.749E-5	2.813E-6
40	2.924E+3	7.157E+3	1.021E+4	6.102E+2	6.187E+2	-2.435E-5	2.138E-5	2.313E-5	1.423E-6

A6: AUSWERTUNG DER BET-ISOTHERMEN DES KATALYSATORS HA-HPV

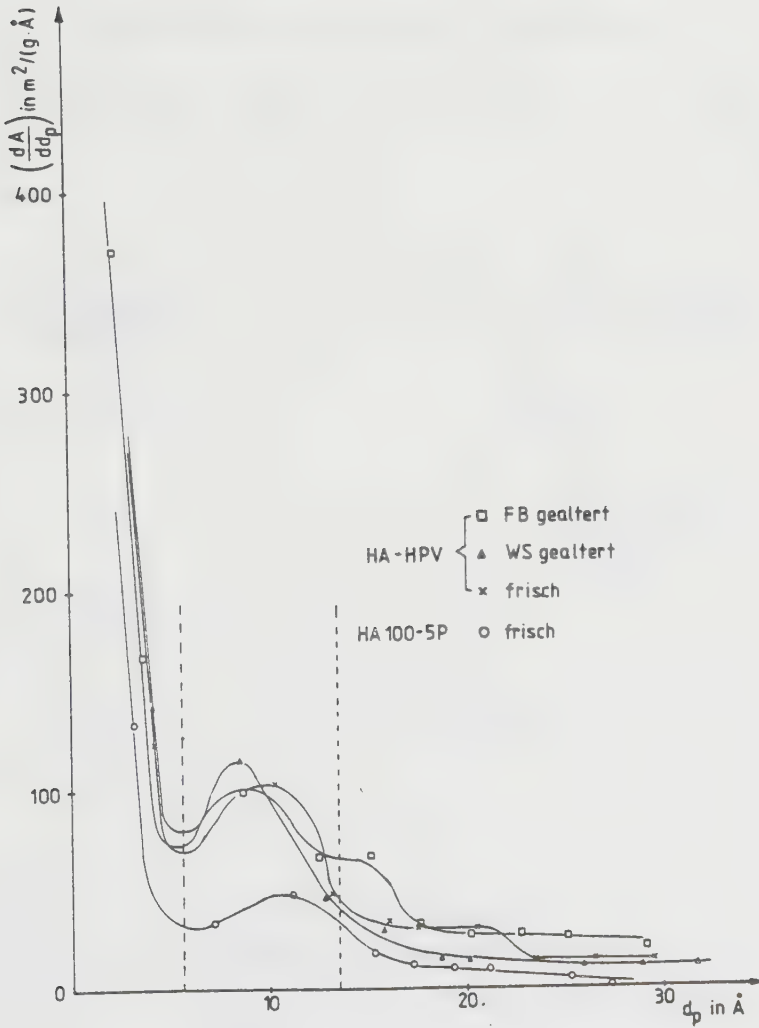


Abb. 6.1 Porenoberflächenverteilungskurven für die eingesetzten Katalysatoren

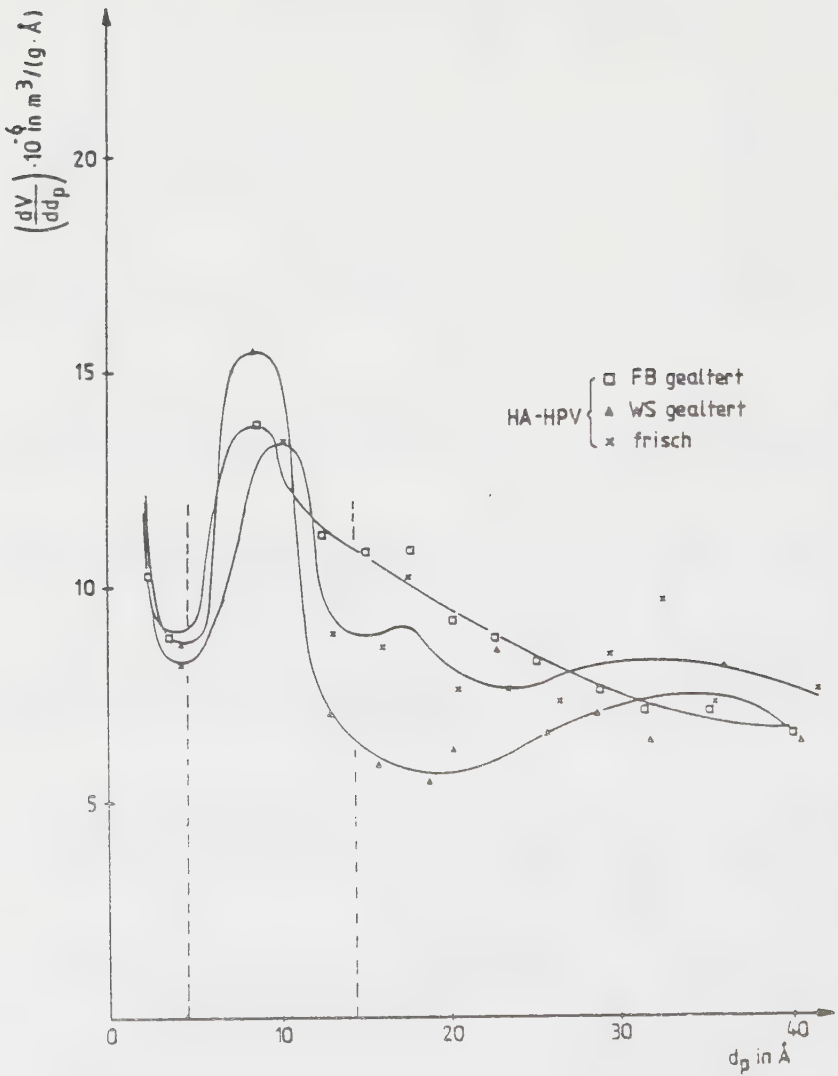


Abb. 6.2 Porenvolumenverteilungskurven für die eingesetzten Katalysatoren

A7: ABSCHÄTZUNG DES FILM- UND PORENDIFFUSIONSEINFLUSSES

Die einzusetzenden Stoffdaten beziehen sich auf ein Gemisch von

95 mol% N₂

5 mol% C₂H₅OH

bei

600 K

1.E5 Pa .

Der Filmdiffusionseinfluß kann nach Brauer / 8 / über die folgenden Gleichungen für Feststoffschüttungen und Wirbelschichten abgeschätzt werden.

$$O_s = \frac{6(1 - \epsilon)}{\bar{d}_K} \quad (A7.1)$$

$$Re = \frac{u \bar{d}_K}{(1 - \epsilon) \nu} \quad (A7.2)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_s} \quad (A7.3)$$

$$\psi = 1$$

$$Sh = \left(\frac{3.72}{Re^{2/3}} + \frac{1.06}{30 + Re^{1/3}} \right) \frac{(\epsilon + 0.12) Re Sc^{1/3}}{\psi} \quad (A7.4)$$

$$\beta = Sh \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right) \frac{D_s}{\bar{d}_K} \quad (A7.5)$$

dabei ist :

$\bar{d}_K$: mittlerer Korndurchmesser

ϵ : Porosität der Schüttung

u : Gasgeschwindigkeit, auf den gesamten Querschnitt bezogen

ν : Viskosität

D_s : Diffusionskoeffizient

ψ : Formfaktor, für kugeliges Gut: $\psi = 1$

Die Stoffwerte sind nach Reid und Sherwood /55/ bei den angegebenen Bedingungen:

$$D_s = 0.44 \text{ E-4} \quad \text{m}^2/\text{s}$$

$$\nu = 0.45 \text{ E-4} \quad \text{m}^2/\text{s}$$

Daten der Katalysatorschüttung:

a) HA 100-5P

b) HA-HPV

$$\bar{d}_K = 0.8 \text{ E-3} \quad \text{m}$$

$$\bar{d}_K = 0.6 \text{ E-4} \quad \text{m}$$

$$\epsilon = 0.4 \quad -$$

$$\epsilon = 0.5 \quad -$$

$$\rho_{\text{Schütt}} = 530 \quad \text{kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{Schütt}} = 330 \quad \text{kg/m}^3$$

Leerrohrgeschwindigkeit:

$$u = 0.8 \quad \text{m/s}$$

Daten zur Kinetik:

a) HA 100-5P

b) HA-HPV

$$c_o = 1.00 \quad \text{mol/m}^3$$

$$c_o = 1.00 \quad \text{mol/m}^3$$

$$r_{\text{eff},V} = 0.26 \quad \text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

$$r_{\text{eff},V} = 5.4 \quad \text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$$

Damit kein Filmdiffusionseinfluß vorliegt, muß

$$\frac{\bar{c}_o - c_s}{\bar{c}_o} = \frac{r_{\text{eff},V}}{O_s \cdot \bar{c}_o \cdot \beta} < 0.01 \quad (\text{A7.6})$$

sein.

Man erhält für

O_s	4500 m^{-1}	50000 m^{-1}
Re	23.70 -	2.13 -
Sc	1.02 -	1.02 -
Sh	5.99 -	3.04 -
β	0.49 m/s	2.23 m/s
$\frac{\bar{c}_o - c_s}{\bar{c}_o}$	1.17 E-4	4.84 E-5

Damit kann ein Filmdiffusionseinfluß sowohl bei den Versuchen mit Katalysator HA 100-5P als auch bei den Versuchen mit Katalysator HA-HPV ausgeschlossen werden.

Zur Abschätzung des Porendiffusionseinflusses nach / 71 / muß das folgende Kriterium erfüllt sein:

$$\frac{r_{\text{eff},V} \cdot \left(\frac{\bar{d}_K}{2}\right)^2}{c_s D_{\text{eff}}} < 1 \quad \text{bei Reaktion 1.Ordnung} \quad (\text{A7.7})$$

Zur Berechnung von D_{eff} werden folgende Katalysatordaten benötigt:

a) HA 100-5P

$$\bar{r}_p = 5.0 \text{ E-10 m}$$

$$\epsilon_p = 0.68$$

b) HA-HPV

$$\bar{r}_p = 5.0 \text{ E-10 m}$$

$$\epsilon_p = 0.72$$

$$D_K = \frac{8}{3} \bar{r} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2 \cdot \pi \cdot M}} \quad (\text{A7.8})$$

$$\tau = (1 - (1 - \epsilon_p)^{0.67})^{-1} \quad (\text{A7.9})$$

$$D_{K,\text{eff}} = D_K \cdot \frac{\epsilon_p}{\tau} \quad (\text{A7.10})$$

$$D_{S,\text{eff}} = D_S \cdot \frac{\epsilon_p}{\tau} \quad (\text{A7.11})$$

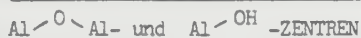
$$D_{\text{eff}} = \left(\frac{1}{D_{K,\text{eff}}} + \frac{1}{D_{S,\text{eff}}} \right)^{-1} \quad (\text{A7.12})$$

Man erhält für:

	a)	b)
D_K	$1.75 \text{ E-7 m}^2/\text{s}$	$1.75 \text{ E-7 m}^2/\text{s}$
τ	1.87	1.74
$D_{K,\text{eff}}$	$6.75 \text{ E-8 m}^2/\text{s}$	$7.24 \text{ E-5 m}^2/\text{s}$
$D_{S,\text{eff}}$	$1.60 \text{ E-5 m}^2/\text{s}$	$1.82 \text{ E-5 m}^2/\text{s}$
D_{eff}	$6.33 \text{ E-8 m}^2/\text{s}$	$7.22 \text{ E-8 m}^2/\text{s}$
$\frac{r_{\text{eff},V} \cdot \left(\frac{\bar{d}_K}{2}\right)^2}{\tau_s \cdot D_{\text{eff}}}$	0.66	0.067

Bei den Versuchsbedingungen ist nach (A7.7) nicht mit Porendiffusions-
einfluß zu rechnen.

A8: ABLEITUNG DER GLEICHUNG FÜR DAS GLEICHGEWICHT ZWISCHEN



Nach (5.17) ist die Chemisorptionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dc_S}{dt} = k_+ (c_S) p_W - k_- (c_S)^2 \quad (\text{A8.1})$$

Im stationären Zustand gilt:

$$\frac{dc_S}{dt} = 0 \quad (\text{A8.2})$$

Def.:

$$\frac{k_+}{k_-} = \underbrace{K_S \exp(-\Delta E/RT)}_K \quad (\text{A8.3})$$

Nach (5.18) ist:

$$c_O = \frac{1}{2} c_S + c_B \quad (\text{A8.4})$$

Einsetzen von (A8.2) und (A8.4) in (A8.1) ergibt:

$$(c_S)^2 - \frac{1}{2} K p_W c_S - c_O K p_W = 0 \quad (\text{A8.5})$$

$$c_S = \left(\left(-\frac{1}{2} K p_W \right) + \sqrt{\left(\frac{1}{2} K p_W \right)^2 - 4 c_O K p_W} \right) / 2 \quad (\text{A8.6})$$

Ableitung von Modell ZEN2 und Modell ZEN.

Modell ZEN2 leitet sich von Modell LH2 ab. Formuliert man die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeiten in θ'_{iS} bzw. θ'_{iB} (s.Kap. 5.5) und ersetzt diese durch die entsprechenden θ_{iS} bzw. θ_{iB} , so erhält man für die Oberflächenreaktionsgeschwindigkeiten:

$$r_1 = 2 \psi_S (1 - \psi_S) (\bar{k}_{+1} \theta_{AS} \theta_{AB} - \bar{k}_{-1} \theta_{ES} \theta_{WB}) \quad (A8.7a)$$

$$r_2 = 2 \psi_S \bar{k}_2 \theta_{AS} \quad (A8.7b)$$

$$r_3 = 2 \psi_S (1 - \psi_S) \bar{k}_3 \theta_{ES} \theta_B \quad (A8.7c)$$

Da die Sorption von Wasser durch ψ_S schon berücksichtigt ist, fallen in den Langmuir'schen Sorptionsisothermen in den Summen $K_{WS} \cdot p_W$ bzw. $K_{WB} \cdot p_W$ weg.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten lauten dann:

$$r_1 = \frac{2 \psi_S (1 - \psi_S)}{(1 + K_{AS} p_A + k_{ES} p_E) (1 + K_{AB} p_A)} \frac{k_{+1} p_A^2 - k_{-1} p_E p_W}{(A8.8a)}$$

$$r_2 = \frac{2 \cdot \psi_S}{(1 + K_{AS} p_A + K_{ES} p_E)} \frac{k_2 p_A}{(A8.8b)}$$

$$r_3 = \frac{2 \psi_S (1 - \psi_S)}{(1 + K_{AS} p_A + K_{ES} p_E) (1 + K_{AB} p_A)} \frac{k_3 p_E}{(A8.8c)}$$

Das Modell ZEN wird durch formale Übertragung der unterstrichenen Faktoren auf das Modell LH erhalten, wobei dafür im Nenner jeweils $K_W p_W$ wegfällt.

Katalysator HA 100-sp

Modell POT

Parameter	Schätzwert	Individuelle Vertrauensbereiche Abweichung vom Schätzwert in %
		U.G. O.G.
A ₊₁	.212E-3	- 0.9
E ₊₁	.101E+4	+ 12.0
A ₋₁	-	- 1.7
E ₋₁	-	-
A ₂	.166E+2	-
E ₂	.112E+4	+ 20.4
A ₃	.272E-4	+ 0.9
E ₃	.992E+4	+ 10.4
N _{1,A}	.830E+0	+ 0.8
N _{1,W}	-	+ 12.1
N _{1,E}	-	-
N _{2,A}	.150E+0	-
N _{3,E}	.100E+1	+ 73.3
		7

Anzahl der ausgewerteten Versuche : 128

Anzahl der optimierten Parameter : 9

Standardabweichung : 40,7 %

Tab. A8.1a

1.), 2.), 3.) siehe Tab. 4.2a

Modell POT

Parameter	Schätzwert	Individuelle Vertrauensbereiche Abweichung vom Schätzwert in %
		U.G. O.G.
A ₊₁	.150E-1	- 4.0
E ₊₁	.782E+4	+ 4.0
A ₋₁	-	+ 0.1
E ₋₁	-	1)
A ₂	.185E+4	-
E ₂	.125E+5	+ 8.1
A ₃	.258E+5	+ 0.8
E ₃	.152E+5	+ 3.1
N _{1,A}	.623E+0	+ 0.1
N _{1,W}	-	0.0
N _{1,E}	-	-
N _{2,A}	.212E+0	- 1)
N _{3,E}	.355E+0	+ 4.3
		- 1.7

Anzahl der ausgewerteten Versuche : 40

Anzahl der optimierten Parameter : 9

Standardabweichung : 11,3 %

Tab. A8.1b



Katalysator HA-HPV in der Wirbelschicht vorgelagert

Modell ZEN

Parameter	Schätzwert	Individuelle Vertrauensbereiche Abweichung vom Schätzwert in %
A ₊₁	.311E-5	U.G. ? 2)
E ₊₁	.736E+4	U.G. ? 2)
A ₋₁	.207E-3	- 0.2 + 0.8
E ₋₁	.100E+5	- 80.2 + 6.3
A ₂	.575E+1	- 100E+5 - 3)
E ₂	.121E+5	- 6.6 + 6.6
A ₃	-	- 0.2 + 0.3
E ₃	-	- 1)
K _A	.868E-3	- 3.3 + 4.4
K _E	-	- 1)
k ₀	.104E-10	? 2)
E ₀	.284E+4	- 7.0 + 5.3
c ₀	.996E-6	? 2)

Anzahl der ausgewerteten Versuche : 40

Anzahl der optimierten Parameter : 9

Standardabweichung : 14,0 %

Tab. A8.3a

Katalysator HA-HPV in der Wirbelschicht vorgelagert

Modell ZEN2

Parameter	Schätzwert	Individuelle Vertrauensbereiche Abweichung vom Schätzwert in %	
A ₊₁	.309E-5	U.G. ? 2)	mol/gPa ²
E ₊₁	.764E+4	- 0.1 + 0.5	K
A ₋₁	.184E-3	- 60.3 + 7.1	mol/gPa ³
E ₋₁	.103E+5	- 3)	K
A ₂	.721E+1	- 5.0 + 4.7	mol/gPa
E ₂	.120E+5	- 0.6 + 0.0	K
A ₃	.144E-6	- 29.9 + 82.8	mol/gPa
E ₃	.190E+5	- 0.5 + 3.7	K
K _A	.161E-2	- 2.5 + 4.4	Pa ⁻¹
K _E	-	- 1)	-
K _A	.172E-3	- 9.9 + 11.6	Pa ⁻¹
K _A	.146E-10	? 2)	mol/m ² Pa
k ₀	.287E+4	- 5.9 + 3.5	K
E ₀	.124E-5	? 2)	mol/m ²

Anzahl der ausgewerteten Versuche : 40

Anzahl der optimierten Parameter : 12

Standardabweichung : 12,0 %

Tab. A8.3b

Tab. A9: EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE DER WIRBELSCHICHTVERSUCHE

UMF : Minimalfluidisationsgasgeschwindigkeit in m/s
 UO(I) : Leerrohrgasgeschwindigkeit in m/s
 T(I) : Mittlere Temperatur in der Wirbelschicht in K
 C(I,K) : Konzentration der Komponente K in mol/m³
 B(I,K) : Bildungsgrad der Komponente K in K
 m_{Kat}(I) : Katalysatormasse in kg
 K₁ : C₂H₅OH
 K = 2 : C₂H₄
 K = 3 : H₂O
 K = 4 : (C₂H₅)₂O
 K = 5 : N₂
 I = : Nummer der Messung

Nr.	UMF	C(I,1)	C(I,4)	C(I,5)	T	UO	m _{Kat} (I)	B(I,2)	B(I,4)
1	4.400E-3	3.216E+0	3.250E-2	1.949E+1	5.500E+2	5.000E-2	3.900E-2	1.550E-1	3.320E-1
2	4.400E-3	3.216E+0	3.250E-2	1.949E+1	5.500E+2	9.000E-2	3.900E-2	1.000E-1	2.690E-1
3	4.400E-3	3.216E+0	3.250E-2	1.949E+1	5.500E+2	1.300E-1	3.900E-2	8.300E-2	2.410E-1
4	4.400E-3	3.055E+0	3.090E-2	1.851E+1	5.790E+2	9.000E-2	3.900E-2	4.020E-1	2.590E-1
5	4.400E-3	3.055E+0	3.090E-2	1.851E+1	5.790E+2	1.300E-1	3.900E-2	3.280E-1	2.790E-1
6	4.400E-3	2.909E+0	2.940E-2	1.763E+1	6.080E+2	5.000E-2	3.900E-2	9.040E-1	2.400E-2
7	4.400E-3	2.909E+0	2.940E-2	1.763E+1	6.080E+2	1.300E-1	3.900E-2	8.120E-1	7.200E-2
8	4.400E-3	3.216E+0	3.250E-2	1.949E+1	5.500E+2	5.000E-2	6.900E-2	4.650E-1	2.660E-1
9	4.400E-3	1.876E+0	1.890E-2	2.084E+1	5.500E+2	5.000E-2	6.900E-2	5.290E-1	2.310E-1
10	4.400E-3	1.876E+0	1.890E-2	2.084E+1	5.500E+2	9.000E-2	6.900E-2	3.700E-1	3.060E-1
11	4.400E-3	1.876E+0	1.890E-2	2.084E+1	5.500E+2	1.300E-1	6.900E-2	3.220E-1	3.290E-1
12	4.400E-3	3.216E+0	3.250E-2	1.949E+1	5.500E+2	9.000E-2	6.900E-2	2.860E-1	3.360E-1

Nr.	UMF	C(I,1)	C(I,4)	C(I,5)	T	UO	m _{Kat} (I)	B(I,2)	B(I,4)
13	4.400E-3	3.216E+0	3.250E-2	1.949E+1	5.500E+2	1.300E-1	6.900E-2	1.960E-1	3.080E-1
14	4.400E-3	3.055E+0	3.090E-2	1.851E+1	5.790E+2	1.300E-1	6.900E-2	5.660E-1	1.980E-1
15	4.400E-3	3.055E+0	3.090E-2	1.851E+1	5.790E+2	9.000E-2	6.900E-2	6.340E-1	1.700E-1
16	4.400E-3	3.055E+0	3.090E-2	1.851E+1	5.790E+2	5.000E-2	6.900E-2	8.080E-1	7.800E-2
17	4.400E-3	1.782E+0	1.800E-2	1.980E+1	5.790E+2	5.000E-2	6.900E-2	9.120E-1	2.700E-2
18	4.400E-3	1.782E+0	1.800E-2	1.980E+1	5.790E+2	9.000E-2	6.900E-2	7.830E-1	8.600E-2
19	4.400E-3	1.782E+0	1.800E-2	1.980E+1	5.790E+2	1.300E-1	6.900E-2	8.210E-1	7.500E-2
20	4.400E-3	2.909E+0	2.940E-2	1.763E+1	6.080E+2	5.000E-2	6.900E-2	9.880E-1	1.000E-4
21	4.400E-3	1.697E+0	1.710E-2	1.884E+1	6.080E+2	5.000E-2	6.900E-2	9.870E-1	1.000E-4
22	4.400E-3	1.697E+0	1.710E-2	1.884E+1	6.080E+2	9.000E-2	6.900E-2	7.780E-1	1.000E-4
23	4.400E-3	1.697E+0	1.710E-2	1.884E+1	6.080E+2	1.300E-1	6.900E-2	9.630E-1	1.000E-4
24	4.400E-3	2.909E+0	2.940E-2	1.763E+1	6.080E+2	9.000E-2	6.900E-2	9.400E-1	1.000E-2
25	4.400E-3	2.909E+0	2.940E-2	1.763E+1	6.080E+2	1.300E-1	6.900E-2	9.620E-1	6.000E-3
26	4.400E-3	1.876E+0	1.890E-2	2.084E+1	5.500E+2	9.000E-2	9.800E-2	3.650E-1	3.180E-1
27	4.400E-3	1.876E+0	1.890E-2	2.084E+1	5.500E+2	1.300E-1	9.800E-2	3.180E-1	3.220E-1
28	4.400E-3	3.216E+0	3.250E-2	1.949E+1	5.500E+2	9.000E-2	9.800E-2	2.420E-1	3.600E-1
29	4.400E-3	3.216E+0	3.250E-2	1.949E+1	5.500E+2	1.300E-1	9.800E-2	2.120E-1	3.510E-1
30	4.400E-3	1.728E+0	1.800E-2	1.980E+1	5.790E+2	9.000E-2	9.800E-2	8.010E-1	7.100E-2
31	4.400E-3	1.782E+0	1.800E-2	1.980E+1	5.790E+2	1.300E-1	9.800E-2	7.330E-1	1.160E-1
32	4.400E-3	3.055E+0	3.090E-2	1.851E+1	5.790E+2	1.300E-1	9.800E-2	5.960E-1	1.930E-1
33	4.400E-3	2.909E+0	2.940E-2	1.763E+1	6.080E+2	5.000E-2	9.800E-2	9.800E-1	1.000E-4
34	4.400E-3	1.697E+0	1.710E-2	1.884E+1	6.080E+2	5.000E-2	9.800E-2	9.130E-1	7.400E-2
35	4.400E-3	1.697E+0	1.710E-2	1.884E+1	6.080E+2	9.000E-2	9.800E-2	9.850E-1	1.000E-4
36	4.400E-3	1.697E-3	1.710E-2	1.884E+1	6.080E+2	1.300E-1	9.800E-2	9.690E-1	1.000E-4
37	4.400E-3	2.909E+0	2.940E-2	1.763E+1	6.080E+2	9.000E-2	9.800E-2	9.690E-1	1.000E-4
38	4.400E-3	2.909E+0	2.940E-2	1.763E+1	6.080E+2	1.300E-1	9.800E-2	9.460E-1	7.000E-3

A10: Beispiel für Ergebnisausdrucke der Programme PF und RK

***** WIRBELSCHICHTBERECHNUNG MODELL PF *****

ANZAHL DER KOMPONENTEN

KOMP = 5

K = 1 C2H5OH
 K = 2 C2H4
 K = 3 H2O
 K = 4 (C2H5)2O
 K = 5 N2

EINGANGSKONZENTRATIONEN

CO(1) = 3.216E+00 [MOL/M**3]
 CO(2) = 0. [MOL/M**3]
 CO(3) = 0. [MOL/M**3]
 CO(4) = 3.250E-02 [MOL/M**3]
 CO(5) = 1.949E+01 [MOL/M**3]

VERSUCHSNUMMER

IV = 1

FLUIDDICHT

RHOF = 0. [KG/M**3]

SCHEINDICHT

RHOS = 6.500E+02 [KG/M**3]

STOFFTRANSPORTKOEFFIZIENT

ALPHA = 1.590E-02 [M/S]

REAKTOR DURCHMESSER

DT = 5.000E-02 [M]

EINGANGSDRUCK

P1 = 1.040E+05 [PA]

TEMPERATUR

T = 5.500E+02 [K]

MINIMALFLUIDISATIONSGASGESCHW.

UMF = 4.400E-03 [M/S]

LEERRAUMANTEIL BEI UMF

EPSMF = 5.100E-01

LEERRAUMGASGESCHW. AM EINGANG

U0 = 5.000E-02 [M/S]

EINGEBRACHTE KATALYSATORMASSE

XMASS = 3.900E-02 [KG]

REL. FEHLER DER INTEGRATION

TOL1 = 5.000E-04

AUSGANGSKONZENTRATIONEN

COUT(1) = 1.300E+00 [MOL/M**3]
 COUT(2) = 8.293E-01 [MOL/M**3]
 COUT(3) = 1.311E+00 [MOL/M**3]
 COUT(4) = 5.126E-01 [MOL/M**3]
 COUT(5) = 1.874E+01 [MOL/M**3]

KONZENTRATIONEN DER BUBBLE-PHASE ALS FUNKTION DER AXIALKOORDINATE

HOEHE [M]	C2H5OH [MOL/M**3]	C2H4 [MOL/M**3]	H2O [MOL/M**3]	(C2H5)2O [MOL/M**3]
0.000000	3.215600	0.000000	0.000000	.032500
.007542	2.984286	.075080	.147574	.104881
.015633	2.675656	.179043	.346185	.199374
.022570	2.431215	.265564	.505263	.271801
.031467	2.154047	.371225	.688842	.349559
.037908	1.974971	.445701	.810086	.396217
.041972	1.875719	.490277	.878681	.420168
.051279	1.667061	.593874	1.027098	.464832
.058381	1.536788	.668062	1.123788	.487222
.066760	1.407910	.749812	1.222972	.504533
.068741	1.379621	.769796	1.245613	.507159
.070653	1.352861	.789544	1.267391	.509159

HOEHE [M]	N2 [MOL/M**3]
--------------	------------------

0.000000	19.488600
.007542	19.420441
.015633	19.327289
.022570	19.249678
.031467	19.154685
.037908	19.087640
.041972	19.047403
.051279	18.953947
.058381	18.886789
.066760	18.812491
.068741	18.794360
.070653	18.776466

KONZENTRATIONEN DER DENSE-PHASE ALS FUNKTION DER AXIALKOORDINATE

HOEHE [M]	C2H5OH [MOL/M**3]	C2H4 [MOL/M**3]	H2O [MOL/M**3]	(C2H5)2O [MOL/M**3]
0.000000	3.215600	0.000000	0.000000	.032500
.007542	2.057360	.383511	.743461	.391895
.015633	1.676098	.522312	.993357	.502787
.022570	1.435801	.625947	1.157719	.563359
.031467	1.226905	.742194	1.311711	.600931
.037908	1.104660	.827241	1.409083	.613129
.041972	1.029451	.878352	1.468463	.621321
.051279	.903930	1.010719	1.587667	.607961
.058381	.850023	1.085276	1.646334	.591959
.066760	.782011	1.187166	1.723732	.567315
.068741	.735064	1.235017	1.767666	.563327
.070653	.724465	1.267017	1.786623	.550237

HOEHE [M]	N2 [MOL/M**3]
--------------	------------------

0.000000	19.488600
.007542	19.156296
.015633	19.033449
.022570	18.941266
.031467	18.837286
.037908	18.761227
.041972	18.715410
.051279	18.597344
.058381	18.529892
.066760	18.438349
.068741	18.396342
.070653	18.367953

WEITERE DATEN DER BERECHNUNG

HOEHE [M]	LEERRAUMANTEIL [1/M]	AUST.-FLAECHE [1/M]
--------------	-------------------------	------------------------

0.000000	.130351	127.711813
.007542	.127037	116.797790
.015633	.123762	106.640839
.022570	.121151	98.993663
.031467	.118027	90.373726
.037908	.115920	84.349056
.041972	.114642	81.623013
.051279	.111899	74.349989
.056381	.109919	70.404477
.066760	.107710	65.572185
.068741	.107222	64.512853
.070653	.106755	63.514706

WIRBELSCHICHTBERECHNUNG MODELL RK

ANZAHL DER KOMPONENTEN

KOMP = 5

K = 1 C2H2OH
 K = 2 C2H4
 K = 3 H2O
 K = 4 (C2H5)2O
 K = 5 N2

EINGANGSKONZENTRATIONEN

CO(1) = 3.213E+00 [MOL/M**3]
 CO(2) = 0. [MOL/M**3]
 CO(3) = 0. [MOL/M**3]
 CO(4) = 3.247E-02 [MOL/M**3]
 CO(5) = 1.947E+01 [MOL/M**3]

VERSUCHSNUMMER

IV = 1

FLUIDDICHT

RHOF = 0. [KG/M**3]

SCHEINDICHT

RHOS = 6.500E+02 [KG/M**3]

STOFFTRANSPORTKOEFFIZIENT

ALPHA = 1.590E-02 [M/S]

REAKTOR DURCHMESSER

DT = 5.000E-02 [M]

EINGANGSRUCK

PO = 1.040E+05 [PA]

TEMPERATUR

T = 5.500E+02 [K]

MINIMALFLUIDISATIONSGASGESCHW.

UMF = 4.400E-03 [M/S]

LEERRAUMANTEIL BEI UMF

EPSMF = 5.100E-01

LEERRAUMGASGESCHW. AM EINGANG

UO = 5.005E-02 [M/S]

EINGEBRACHTE KATALYSATORMASSE

XMASS = 3.900E-02 [KG]

REL. FEHLER DER INTEGRATION

TOL1 = 5.000E-04

STARTW. FUER CO

CO(1) = 5.000E-01 [MOL/M**3]
 CO(2) = 1.800E+00 [MOL/M**3]
 CO(3) = 1.900E+00 [MOL/M**3]
 CO(4) = 1.000E-01 [MOL/M**3]
 CO(5) = 2.000E+01 [MOL/M**3]

ITERATIONSZAHL

= 5

ABLEITUNG

DCDDT(1) = 1.045E+00
 DCDDT(2) = -4.319E-01
 DCDDT(3) = -1.819E-01
 DCDDT(4) = 5.615E-01
 DCDDT(5) = -9.923E-01

FAKTOR FUER SCHRITTWEITE

DEL(1) = 1.575E+00
 DEL(2) = 7.954E-01
 DEL(3) = 4.207E-01
 DEL(4) = 1.000E+00
 DEL(5) = 1.300E+00

ZEITSCHRITT

DTNEU(1) = 1.077E-01
 DTNEU(2) = 2.870E-01
 DTNEU(3) = 1.162E-01
 DTNEU(4) = 8.048E-03
 DTNEU(5) = 1.050E+00

CD

CD(1) = 8.553E-01
 CD(2) = 9.831E-01
 CD(3) = 1.395E+00
 CD(4) = 1.169E-01
 CD(5) = 1.937E+01

ITERATIONSZAHL

= 10

ABLEITUNG

DCDDT(1) = -1.413E-01
 DCDDT(2) = -2.445E-02
 DCDDT(3) = -3.397E-01
 DCDDT(4) = 6.060E-01
 DCDDT(5) = -9.861E-02

FAKTOR FUER SCHRITTWEITE

DEL(1) = 2.500E+00
 DEL(2) = 1.000E+00
 DEL(3) = 1.000E+00
 DEL(4) = 2.500E+00
 DEL(5) = 1.467E+00

ZEITSCHRITT

DTNEU(1) = 1.878E-02
 DTNEU(2) = 4.377E-02
 DTNEU(3) = 7.698E-02
 DTNEU(4) = 1.257E-01
 DTNEU(5) = 2.215E+00

CD

CD(1) = 1.155E+00
 CD(2) = 8.792E-01
 CD(3) = 1.667E+00
 CD(4) = 2.575E-01
 CD(5) = 1.873E+01

ITERATIONSZAHL

= 15

ABLEITUNG

DCDDT(1) = 5.505E-02
 DCDDT(2) = 4.746E-03
 DCDDT(3) = -4.044E-02
 DCDDT(4) = 5.540E-02
 DCDDT(5) = -7.751E-02

FAKTOR FUER SCHRITTWEITE

DEL(1) = 7.563E-01
 DEL(2) = 1.000E+00
 DEL(3) = 1.929E-01
 DEL(4) = 1.000E+00
 DEL(5) = 1.000E+00

ZEITSCHRITT

DTNEU(1) = 1.285E-02
 DTNEU(2) = 3.535E-02
 DTNEU(3) = 9.207E-02
 DTNEU(4) = 2.297E-01
 DTNEU(5) = 8.186E-01

CD

CD(1) = 1.156E+00
 CD(2) = 8.694E-01
 CD(3) = 1.411E+00
 CD(4) = 5.212E-01
 CD(5) = 1.876E+01

ITERATIONSZAHL

= 20

ABLEITUNG

DCDDT(1) = 1.247E-02
 DCDDT(2) = -1.868E-03
 DCDDT(3) = -9.486E-03
 DCDDT(4) = 2.015E-03
 DCDDT(5) = -2.875E-03

FAKTOR FUER SCHRITTWEITE

DEL(1) = 7.168E-01
 DEL(2) = 1.000E+00
 DEL(3) = 6.478E-01
 DEL(4) = 5.613E-01
 DEL(5) = 4.482E-01

ZEITSCHRITT

DTNEU(1) = 9.268E-02
 DTNEU(2) = 5.766E-03
 DTNEU(3) = 2.244E-01
 DTNEU(4) = 4.109E-01
 DTNEU(5) = 1.582E+00

CD

CD(1) = 1.177E+00
 CD(2) = 8.765E-01
 CD(3) = 1.395E+00
 CD(4) = 5.453E-01
 CD(5) = 1.872E+01

ITERATIONSZAHLE

= 24

CD

CD(1)	=	1.180E+00	[MOL/M**3]
CD(2)	=	3.764E-01	[MOL/M**3]
CD(3)	=	1.393E+00	[MOL/M**3]
CD(4)	=	5.431E-01	[MOL/M**3]
CD(5)	=	1.672E+01	[MOL/M**3]

ANGANGSKONZENTRATIONEN

COUT(1)	=	1.334E+00	[MOL/M**3]
COUT(2)	=	7.832E-01	[MOL/M**3]
COUT(3)	=	1.252E+00	[MOL/M**3]
COUT(4)	=	4.962E-01	[MOL/M**3]
COUT(5)	=	1.030E+01	[MOL/M**3]

KONZENTRATIONEN DER BUBBLE-PHASE ALS FUNKTION DER AXIALKOORDINATE

HOEHE [M]	C2H2OH [MOL/M**3]	C2H4 [MOL/M**3]	H2O [MOL/M**3]	(C2H5)2O [MOL/M**3]
--------------	----------------------	--------------------	-------------------	------------------------

0.000000	3.212990	0.000000	0.000000	0.032470
.003118	2.951209	.112820	.173271	.098850
.012273	2.396541	.351867	.559113	.239498
.022268	2.022912	.512830	.814978	.334240
.037311	1.700395	.651886	1.035841	.416021
.056910	1.485603	.744024	1.182248	.470233
.070548	1.403496	.779841	1.239160	.491306
.070637	1.403063	.780027	1.239457	.491416

HOEHE

[M]

N2

[MOL/M**3]

0.000000	19.471761
.003118	19.375071
.012273	19.175202
.022268	19.032201
.037311	18.913078
.056910	18.834113
.070548	18.803417
.070637	18.803257

WEITERE DATEN DER BERECHNUNG

HOEHE [M]	LEERRAUMANTEIL AUST.-FLAECHE [1/M]
--------------	---------------------------------------

0.000000	.130473	127.306556
.003118	.129018	123.065195
.012273	.125025	110.637180
.022268	.121064	99.132533
.037311	.115840	85.181090
.056910	.110000	71.147265
.070548	.103400	58.240000
.070637	.103400	58.240000

Lebenslauf

- 1956 geboren am 4. Mai als Sohn des Druckereibesitzers Karl Böck und seiner Ehefrau Rosemarie Böck, geb. Eigenhüller
- 1962 - 1966 Besuch der Volksschule Bismarckstraße in Nürnberg
- 1966 - 1975 Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweiges des Hans-Sachs-Gymnasiums in Nürnberg
- 1975 Abiturprüfung am 21.6.1975
- 1975 - 1980 Studium des Chemie-Ingenieur-Wesens, Abschlußrichtung Technische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg
- 1980 Diplomhauptprüfung am 16.5.1980
- seit 1.9.1980 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg

